

Schlussbericht (gemäß NKBF98)

zum Verbundvorhaben

Funktionalisierung von optischen Kunststoffen durch gesteuerte Selbstorganisation

Akronym: FOKUS

Teilprojekt: "PlasmAR[®] - gesteuerte Selbstorganisation auf
3-dimensionalen optischen Bauteilen"

Teilprojektkoordinator:

Stefan Gäbler
Fresnel Optics GmbH
Flurstedter Marktweg 13
D-99510 Apolda

Zahlungsempfänger: Fresnel Optics GmbH Flurstedter Marktweg 13 D - 99510 Apolda	Förderkennzeichen: 13N9158
Vorhabensbezeichnung: Verbundprojekt: Funktionalisierung von optischen Kunststoffen durch gesteuerte Selbstorganisation (FOKUS) Teilvorhaben: PlasmAR [®] - gesteuerte Selbstorganisation auf 3-dimen-sionalen optischen Bauteilen	
Laufzeit des Vorhabens: 01.03.2007 – 28.02.2010	
Berichtszeitraum: 01.03.2007 – 28.02.2010	

Inhaltsverzeichnis:

1	AUFGABENSTELLUNG	3
2	VORHABENSVORAUSSETZUNGEN	3
3	PLANUNG & ABLAUF DES VORHABENS	4
4	STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK (2007)	5
4.1	Interferenzschichtsysteme auf PMMA	5
4.2	Erzeugung von Nanostrukturen zur Entspiegelung	6
4.3	Wechselwirkungen zwischen PMMA und Plasmen	6
4.4	Stand der Technik bei Fresnel Optics (zu Projektbeginn)	7
5	ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN	8
6	WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE	9
6.1	Polymermodifizierungen – Anforderungsprofile an Kunststoffe	9
6.2	Abformung von Standard – und modifizierten Materialien	10
6.2.1	Bewertung der Abformungen	10
6.3	Steuerung der Selbstorganisation	11
6.3.1	Erforschung der Zusammenhänge zwischen Plasmaparametern und Strukturbildung	11
6.3.2	Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Strukturbildung	14
6.3.3	Steuerung der Selbstorganisation	19
6.3.4	Reproduzierbarkeitstests	24
6.3.5	Untersuchung von Lebensdauereigenschaften	25
6.4	Beschichtungen	30
6.4.1	Beschichtung nanostrukturierter PMMA-Oberflächen	30
6.4.2	Beschichtungen für ebene PMMA-Oberflächen	33
6.5	3D-Elemente für die Optik	34
6.5.1	geneigte Oberflächen ohne Mikrostrukturierung	34
6.5.2	Oberflächen mit Mikrostrukturierung	35
6.6	Demonstratoren	37
6.6.1	Abdeckscheiben	37
6.6.2	Fresnellinsen	38
6.6.3	Asphären	39
7	RELEVANTE FE-ERGEBNISSE VON DRITTER SEITE	39
8	EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN	39

1 Aufgabenstellung

Ziel des Teilvorhabens war die Anwendung der zu untersuchenden physikalischen und chemischen Grundlagen von Selbstorganisationsprozessen, bei denen sich unter dem Einfluss von Plasma und/oder energiereichen Ionen auf polymeren Oberflächen Nanostrukturen ausbilden. Es sollten Parameter gefunden werden, mit denen die Strukturbildung so gesteuert werden kann, dass planare und aplanare optische Oberflächen optimal funktionalisiert werden. Eine besondere Herausforderung stellte dabei die Nanostrukturierung von bereits mikrostrukturierten Oberflächen dar, da es bisher kein geeignetes Verfahren dafür gab.

Im Vordergrund der Anwendungen stand zunächst die Entspiegelung von Kunststoffoptiken aus PMMA. Daneben sollten jedoch auch neue Materialien gefunden werden, die sich zur Abformung mittels verschiedener Technologien eignen und auf denen der Selbstorganisationsprozess ebenfalls zur Erzielung funktioneller Oberflächenstrukturen gesteuert werden kann. Zur gezielten Materialentwicklung war deshalb ein Unterauftrag an die Firma Evonik (seinerzeit Degussa/Röhm) geplant.

Weiterhin sollten geeignete Kombinationsmöglichkeiten der Antireflexstrukturierung mit Beschichtungen getestet und untersucht werden. Dabei waren sowohl Beschichtungen der AR-Struktur als auch der Rückseite des jeweiligen Bauteils durchzuführen. Dies sollte speziell mit Blick auf den späteren Einsatzort einer Komponente und der sich daraus ergebenden Belastung untersucht werden. Angedacht waren insbesondere Härtings- und Interferenzschichten.

2 Vorhabensvoraussetzungen

Bereits vor Beginn des Vorhabens besaß Fresnel Optics Erfahrung auf dem Gebiet des Heißprägens und in der Herstellung von mikro- und nanostrukturierten optischen Komponenten aus Kunststoff.

In den vorhergehenden Jahren wurde das Tätigkeitsgebiet der Abformung von Strukturen in Polymere auch mittels UV-Replikation und Spritzguss forciert.

Seit mehreren Jahren war Fresnel Optics an der Erschließung von Subwellenlängengittern für Produktionsanwendungen beteiligt.

Ende 2004 hatte Fresnel Optics eine plasmaunterstützte Beschichtungsanlage in Betrieb genommen. Diese Anlage kam im Rahmen des Projektes zur Erzeugung der selbstorganisierten Strukturen und zur Beschichtung von optischen Elementen zum Einsatz. Beide Verfahren waren bereits erfolgreich durchgeführt. Das im Rahmen des Projektes zur Anwendung gekommene Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Kunststoffsubstraten war patentrechtlich geschützt (DE 102 41708). Darauf aufbauend war die Erzeugung von Mastersubstraten für die Herstellung von Werkzeugen zur Abformung von AR-Strukturen ebenfalls patentrechtlich geschützt worden (DE 103 18 566).

Auch andere Vorarbeiten konnten als Basis zur Weiterentwicklung verwendet werden wie z.B. die 2000 in dem Verbundprojekt, „Mikrostrukturierte Nanokompositschichten zur Herstellung hochpräziser optischer Bauteile hoher Temperaturbeständigkeit und geringer Wärmeausdehnung“ (TMWKF - B409-99001), entwickelte Technologie des „Polymer-auf-Glas“.

Die Fresnel Optics GmbH war an allen Arbeitspaketen ausgenommen des AP6 (alternative Ätztechnologien) des Gesamtvorhabens beteiligt. Zum Einsatz kamen folgende Geräte und Anlagen:

- Vakuum-Beschichtungsanlage Syrus Pro 1110 ausgerüstet mit der für den Ätzprozess geeigneten Plasma-Ionenquelle APS-Pro

- Spektralphotometer Specord200 zur Messung der Transmission im Wellenlängenbereich 200-1100nm
- Klimaschrank C40-60 für Umweltprüfungen (Temperatur/Feuchte)
- Pressen zum Heißprägen (Eigenbau)
- Spritzgußanlage
- Abformeinrichtungen für UV-Reaktionsguss, z.B. Beltromat 815 sowie speziell zusammengestellte Laboraufbauten
- Spincoating-Anlagen zur Aufbringung von Kratzschuttschichten

Das zur Durchführung des Projektes notwendige spezifisch erfahrene ingenieur- und produktionstechnische Personal stand zur Verfügung.

3 Planung & Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde als Verbundprojekt mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik und sieben weiteren Firmen durchgeführt. Durch die Insolvenz der Fa. Fuji Magnetics GmbH reduzierte sich deren Anzahl auf sechs. Jeder Projektpartner hatte seinen eigenen Arbeitsplan (siehe Projektantrag), durch regelmäßige Treffen wurden die Arbeitspläne inhaltlich aufeinander abgestimmt. Insgesamt fanden während der Projektlaufzeit sechs offizielle Projekttreffen statt bei denen die bisherigen Ergebnisse vorgestellt wurden. Der fachliche Ablauf des Projektes gliederte sich wie folgt:

03/2007-08/2009

- Erstellen von Anforderungsprofilen für Substratmaterialien, die für verschiedene Abformtechnologien geeignet sind. Abstimmung mit den Projektpartnern, Auswahl und Bewertung der von Evonik gelieferten Materialien.

Dazu wurden Präge- bzw. Gießversuche unternommen, visuelle und spektrale Charakterisierungen (UV/VIS-Spektroskopie) vorgenommen.

03/2007-07/2009

- Herstellung von Probekörpern aus den vorher selektierten Materialien mit Standardwerkzeugen im Heißprägen und UV-Guß (plan & mikrostrukturiert)
- Versorgung der Projektpartner mit Probekörpern und Demonstratoren

Dazu wurden je nach Bedarf Heißprägungen und Zuschnitte vorgenommen.

03/2008-02/2010

- Erforschung der Zusammenhänge zwischen Plasmaparametern und Strukturbildung. Dazu wurden Testscheiben bzw. dünne Polymerschichten aus unterschiedlichen Plexiglastypen mit der APS-Plasmaquelle strukturiert und mittels folgender Methoden charakterisiert:
 - UV/VIS- Spektralphotometrie
 - z.T. Rasterelektronenmikroskopie

Weiterhin wurden die Proben verschiedenen klimatischen Szenarien ausgesetzt.

08/2007-02/2010

- Beschichtung der zuvor strukturierten Oberflächen zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften. Dazu wurden oxidische Schichtmaterialien unterschiedlicher Dicke durch

Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Variiert wurde außerdem die Art der zu überschichtenden Struktur. Charakterisiert wurde die Transmission der Proben, da die mechanische Stabilisierung nicht zu einer Beeinträchtigung der Entspiegelungswirkung führen durfte, weiterhin die Klimafestigkeit und z.T. die Abriebständigkeit.

- Beschichtung der unstrukturierten Substratrückseiten mit für PMMA angepassten Interferenzschichtsystemen. Selbige wurden auch mit organischen Kratzschuttschichten kombiniert.

08/2007-02/2010

- Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss des Einfallswinkels der Plasmaemission auf die Strukturbildung. Ebene Probekörper wurden unter verschiedenen Winkeln an verschiedenen Orten in der Vakuumkammer zur Plasmaquelle angeordnet und strukturiert. Mittels Spektralmessungen wurde geprüft, inwieweit die Entspiegelungswirkung von Ort und Neigung beeinflusst wird.

Das Erreichen des ersten Meilensteins (M1) wurde von den Projektpartnern im März 2008 bestätigt:

- Es waren drei von der Fa. Evonik speziell modifizierte Materialien hinsichtlich ihrer
- Eigenschaften zur Bildung von Nanostrukturen untersucht.
- Der Ätzprozess mit der APS-Plasmaquelle war soweit untersucht dass ein Zusammenhang
- zwischen Ätzparametern und entstandener Strukturgeometrie hergestellt werden konnte.

Das Erreichen des zweiten Meilensteins (M2) wurde von den Projektpartnern im April 2009 bestätigt:

- Auf gekrümmten Teilen wurde mit dem Strukturierungsverfahren eine
- Entspiegelungswirkung erreicht die besser als bei Anwendung einer AR-Beschichtung ist.

Das Erreichen des dritten Meilensteins (M3) wurde von den Projektpartnern im Oktober 2009 bestätigt:

- Es lag ein Konzept für eine Inline-fähige Strukturierungsanlage vor.
- Durch Überschichtung konnte die Abrieb- und Klimastabilität der Strukturen erhöht
- werden.
- Es lagen Demonstratoren vor (Armaturenabdeckung von Johnson Controls) die auf der
- Aussenseite durch Beschichtung, auf der Innenseite durch Strukturierung entspiegelt
- waren.

Der Rahmen und die Verwendung bezüglich der während des Projektes ausgegebenen Gelder wurde eingehalten. Ebenfalls wurde der vor Beginn des Projektes aufgestellte Zeitplan erfüllt.

4 Stand der Wissenschaft und Technik (2007)

4.1 Interferenzschichtsysteme auf PMMA

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist der für optische Anwendungen am häufigsten eingesetzte Thermoplast. Allerdings ist PMMA für die Vakuumbeschichtung meist problematisch. Da mittels Plasmabehandlungen auf vielen Materialien günstigere Haftungseigenschaften erzielt werden, sind auch für PMMA diverse Plasmabehandlungen Gegenstand der Forschung. Jeder unkontrollierte Kontakt von Plasma oder anderweitig erzeugter VUV-Strahlung mit PMMA generiert jedoch

sogenannte „weak boundary layers“ aus Abbauprodukten der Polymerketten an der Substratoberfläche. Diese vermindern die Haftung nachfolgend aufgedampfter Schichten drastisch.

Als haftvermittelnd wirkende Behandlungen patentiert sind dagegen Beschichtungen aus radikalisch polymerisierenden organischen Verbindungen sowie Silizium-Suboxide und dünne Metallschichten. Ein weiteres Verfahren beinhaltet das Aufbringen einer VUV-Schutzschicht ohne Anwendung von Plasma. Auf diese Unterlage können dann unter Anwendung von Elektronenstrahl und Ionenquelle optische Schichten aufgebracht werden. All diese Ansätze standen als Grundlage für die Frontseitenbeschichtung zur Verfügung.

4.2 Erzeugung von Nanostrukturen zur Entspiegelung

Eine Alternative zur Entspiegelung durch Interferenzschichten bietet der Einsatz von porösen Beschichtungen bzw. das Einbringen einer Oberflächenstrukturierung [1].

Stochastische oder periodische Oberflächenstrukturen können in ihrer optischen Wirkung einem optimalen Schichtsystem äquivalent sein, im Sinne kontinuierlicher Abnahme des effektiven Brechungsindex von der Substratseite her zum Umgebungsmedium Luft. Ein solches Schichtsystem hat eine breitbandige Antireflexwirkung zur Folge. Periodische Subwellenlängen-Oberflächenstrukturen mit Antireflexeigenschaften wurden zuerst in der Natur auf den Augen nachtaktiver Motten entdeckt und werden in Anlehnung daran als „Mottenaugenstruktur“ bezeichnet [2].

4.3 Wechselwirkungen zwischen PMMA und Plasmen

Die Wechselwirkung der PMMA-Oberfläche führt unter Verwendung von Edelgasen (z. B. Argon) und bei Zugabe von Sauerstoff in vielen Fällen zu einer Abspaltung der Methylesterseitengruppe. Aufgrund von Rekombinationsprozessen, thermischer Strahlung der Ionen sowie der Abbremsung schneller Elektronen kann ein Niederdruckplasma sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung emittieren. Die optischen Emissionen eines Plasmas sind vor allem von der Energie der Plasmaanregung aber auch vom Plasmagas und dem Partialdruck abhängig und können sich bis in den Vakuum-UV-Bereich ($\lambda < 180 \text{ nm}$) erstrecken [3]. VUV-Photonen spielen durch ihre Wechselwirkung mit der Polymeroberfläche eine bedeutende Rolle [4]. Ein VUV-induzierter Oxidationsmechanismus in Polymeren wurde von Fozza [5],[6] untersucht. PMMA zeigt hierbei eine kontinuierliche Massenabnahme, die auf den kettenabbauenden Einfluss der Vakuum-UV-Bestrahlung zurückzuführen ist. Der Degradationsmechanismus hängt dabei stark von der Wellenlänge ab. Wechselwirkt das Polymer zusätzlich in O_2 -Atmosphäre mit der VUV-Strahlung, werden noch höhere Ätzraten erzielt. Bei der Einwirkung eines Nd:YAP-Lasers, dessen korrespondierende Wellenlänge dem Absorptionsmaximum der Estergruppen im PMMA sehr nahe ist, kommt es unter Vakuumbedingungen zu einer Seitenkettendegradation im Polymer. Die Detektion einer höheren Ätzrate an Luft schreibt Fozza einer zusätzlichen photochemischen Aufspaltung der Oxidationsprodukte zu. Weitere Untersuchungen der Photodegradation von PMMA unter der Einwirkung von UV-Lasern beschreiben außerdem die Zerlegung der abgespaltenen Estergruppe in niedermolekulare bzw. gasförmige Substanzen [7],[8]. Die chemische Modifikation der PMMA-Oberfläche ist auch von der Ionenfluenz (pro Fläche $[\text{cm}^{-2}]$ auftreffende Ionen) abhängig. Sowohl Licciardello *et al.* [9] als auch Pignataro *et al.* [10] fanden, dass durch Ionenbeschuss einer PMMA-Oberfläche mittels Helium- bzw. Argonionenstrahl in Abhängigkeit von der Ionenfluenz unterschiedliche Effekte erzielt werden können. Während bei kleinen Ionenfluenzen das PMMA-typische Verhalten zur Kettenspaltung überwiegt, wurde bei höheren Fluenzen eine

Vernetzung der Oberfläche beobachtet. Aus dem ursprünglich positiven wird demzufolge ein negatives Resistmaterial. Ausgehend vom Wissen um diese Einflussfaktoren, wurden im Projekt die entsprechenden Plasmaparameter variiert, um einen selbstorganisierten selektiven Materialabtrag zu erzielen, der AR-wirksame stochastische Oberflächenstrukturen produziert.

- [1] A. Gombert, M. Rommel, „Breitbandige Antireflexbeschichtungen“, Forschungsverbund Sonnenenergie, Themenheft 1997: Solare Gebäudetechniken, 81-86 (1997)
- [2] C. G. Bernhard, „Structural and functional adaptation in a visual system“, Endeavour, 26, 79-84 (1967)
- [3] M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, „Plasma Sources for Polymer Surface Treatment“, Handbook of thin film Process Technology, IOP Publishing Ltd, E3.0:1-E3.0:38 (1998)
- [4] E. M. Liston, L. Martinu, L. M. R. Wertheimer, „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review“, Journal of Adhesion Science and Technology, Volume 7, No. 10, 1091-1127 (1993)
- [5] A. C. Fozza, J. Roch, J. E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, M. R. Wertheimer, „Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131, 205-210 (1997)
- [6] A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer, „Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers“, Plasma and Polymers, Volume 4, No. 2/3, 183-206 (1999)
- [7] C. Wochowski, S. Metev, G. Sepold, „UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate“, Applied Surface Science 154-155, 706-711 (2000)
- [8] T. Caykara, O. Güven, „UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers“, Polym. Degr. Stab., 65, 225-229 (1999)
- [9] A. Licciardello, M. E. Fragalà, G. Foti, G. Compagnini, O. Puglisi, „Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 116, Issues 1-4, 168-172 (1996)
- [10] B. Pignataro, M. E. Fragalà, O. Puglisi, „AFM and XPS study of ion bombarded poly(methyl methacrylate)“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131, 141-148 (1997)

4.4 Stand der Technik bei Fresnel Optics (zu Projektbeginn)

Als Ergebnis des TMWFK-Verbundprojektes „KUNST“ [11] wurden bei Fresnel Optics mikrostrukturierte Oberflächen ab 1999 standardmäßig mit einer niedrigbrechenden dielektrischen Schicht aus Magnesiumfluorid entspiegelt, die wie in 4.1 beschrieben mit einem konventionellen Haftvermittler aufgebracht wurde.

Zu Projektbeginn war Fresnel Optics die selbstorganisierte Noppenstruktur auf PMMA bekannt, deren Vermarktung unter dem Namen PlasmAR[®] bereits geschützt worden war.

Technisch relevante (eigene) Veröffentlichungen

- [11] TMWFK Verbundprojekt, „Beschichtung von mikrostrukturierten Kunststoffoberflächen für die Präzisionsoptik (KUNST)“, Projektnummer A503-97030, 1999
- [12] AiF Verbundprojekt, „Entspiegelung durch Subwellenlängengitter für Durchmesser von

- 400mm, Projektnr. 0003302 K7, 1999

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Projektverbund bestand anfangs aus fünf antragstellenden und vier assoziierten Partnern, deren Zusammenarbeit in einem Kooperationsvertrag dokumentiert wurde. Abbildung 1 zeigt die geplante Zusammenarbeit innerhalb der einzelnen Arbeitspakete sowie die Vernetzung der Arbeitspakete.

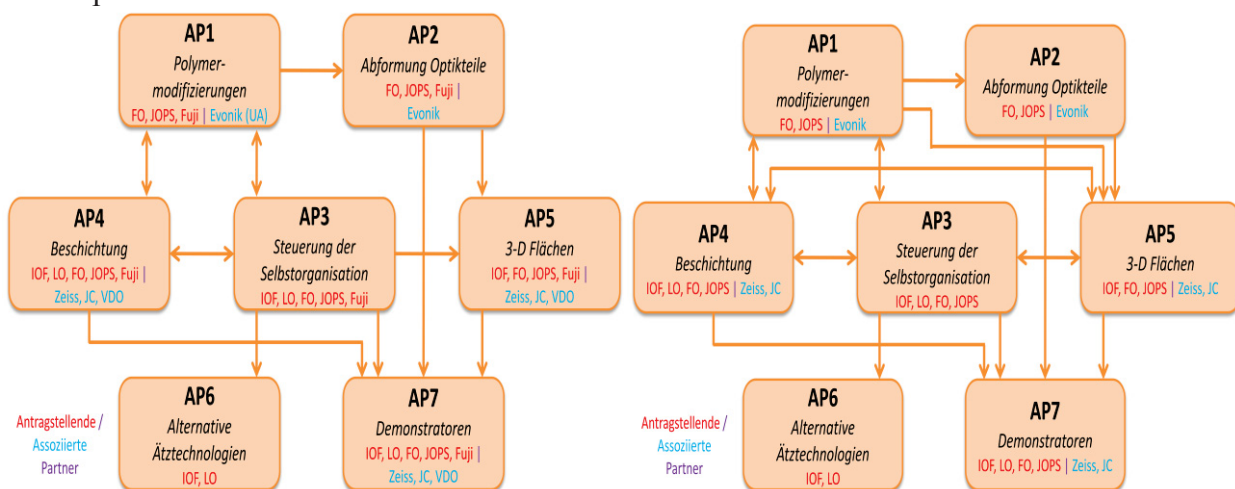


Abbildung 1 Geplante (links) und tatsächliche (rechts) Zusammenarbeit der Partner (FO - Fresnel Optics GmbH, JOPS – Jenoptik Polymer Systems GmbH, Fuji – Fuji Magnetics GmbH, LO – Leybold Optics GmbH; IOF – Fraunhofer IOF, Zeiss – Carl Zeiss SMN, JC- Johnson Controls GmbH, VDO – Siemens VDO, Eevonik – Evonik Industries)

Im Verlauf des Projektes verringerte sich die Anzahl der Partner auf vier antragstellende und drei assoziierte Partner und der geplante Unterauftrag an Evonik erübrigte sich, da genügend PMMA-Varianten entwickelt zur Verfügung standen, die Evonik unmittelbar beistellen konnte. Entsprechend änderte sich die Vernetzung der Partner, wie aus **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ersichtlich. Das Fraunhofer IOF übernahm hauptsächlich grundlagenwissenschaftliche Untersuchungen entlang der Wertschöpfungskette. Der enge Informationsaustausch zwischen dem Forschungsinstitut und der Industrie gewährleistete, dass die anfangs grundlegenden Forschungsarbeiten in eine anwendungsorientierte Richtung gelenkt werden konnten.

6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

6.1 Polymermodifizierungen – Anforderungsprofile an Kunststoffe

Um das Anwendungsspektrum der zu erforschenden Nanostrukturen erweitern und das Verständnis der Selbstorganisation vertiefen zu können, sollten modifizierte Polymere entwickelt werden, die bestimmte funktionelle Merkmale aufweisen sollten. Sie sollten sich gegenüber dem reinen PMMA-Material durch mindestens eines der folgenden Merkmale auszeichnen:

- höhere thermische Beständigkeit
- Vorteile bei der Verarbeitung (Gießwerkstoffe)
- bessere Beschichtbarkeit
- ein von PMMA deutlich verschiedenes Eigenschaftsprofil (mechanisch, thermisch und/oder optisch)

Da in den nachfolgenden APs verschiedene Abformtechnologien (Heißprägen, Spritzprägen, UV-Reaktionsguss) zum Einsatz kommen sollten, hatten die entsprechenden Materialien gleichzeitig teilweise verschiedene Eigenschaften aufzuweisen. Gemeinsam mit den Projektpartnern wurden dementsprechend Anforderungsprofile erarbeitet, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1 spezifische Anforderungsprofile an Kunststoffmaterialien für verschiedene Abformtechnologien

Verfahrens-spezifische Anforderung	Heißprägen (HP)	Spritzguß (SG)	UV-Reaktionsguß (UVG)
Viskosität	hinreichende Fließfähigkeit zum Prägen	gute Fließfähigkeit zum Spritzen	~1-5Pas (bei 23°C)
Verarbeitbarkeit	stabil ohne Schutzgas, langzeitstabil in der Schmelze	stabil ohne Schutzgas, stabil in der Schmelze	Verarbeitbarkeit des Monomers >3Monate
Trennmittel	möglichst in Ausgangsmischung enthalten	möglichst in Ausgangsmischung enthalten	nur selektiv aufzutragen (nicht in Ausgangsmischung)
Ausgangsform	Platte oder Granulat	Granulat	flüssiges Monomer

In einem Unterauftrag in Höhe von 20k€ sollte Evonik die erstellten Profile durch Modifikation polymerer Werkstoffe ihres Portfolios untersetzen. Es zeigte sich, dass Evonik entsprechende Materialien bereits in seinem Portfolio führte, bzw. mit relativ geringem Aufwand erzeugen konnte. Daher wurde im Verlauf des Projektes von dem Unterauftrag Abstand genommen.

Einige Materialtypen, die besonders zur Vertiefung des (wissenschaftlichen) Verständnisses des Ätzabtrags bzw. der Selbstorganisation dienen sollten, wurden ausschließlich vom IOF untersucht.

Ausschließlich technologisch interessante Typen wurden auch bei den Industriepartnern verarbeitet.

6.2 Abformung von Standard – und modifizierten Materialien

Für die nachfolgenden Arbeitspakete wurden verschiedene Probekörper benötigt, die aus für die Abformtechnologie typischen Materialien hergestellt werden sollten.

In Absprache mit den Projektpartnern übernahm Fresnel Optics vor allem die Bemusterung durch Heißprägen zu planaren und mikrostrukturierten Versuchskörpern. Diese wurden den Projektpartnern nach Bedarf für parallele Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Technologie der Entspiegelung von UV-Guss (Polymer-auf-Glas) war für die Projektpartner von untergeordnetem Interesse und wurde ausschließlich intern erprobt.

Tabelle 2 **Übersicht über die untersuchten Materialtypen (HP-Heißprägen, SG-Spritzguß, UVG-UV-Guß)**

Namens-Kürzel	gedacht für	Polymerzusammensetzung	Vicat-Erweichungstemperatur	Schmelzvolumenrate
6N	HP, SG	Hoher Acrylatanteil / niedrigeres Molekulargewicht	96	12 cm ³ /10min
8H	HP, SG	Niedriger Acrylatanteil / hohes Molekulargewicht	108°C	0,8 cm ³ /10min
L.J. 16205 /34/3	HP, SG	reines Polymethylmethacrylat	108°C	??
8N	HP, SG	Standard-PMMA bei FO	108°C	3 cm ³ /10min
FT15	HP, SG	Geringe Anteile an Styrol & Maleinsäureanhydrid	115°C	4,5 cm ³ /10min
HW 55	HP, SG	höhere Anteile an Styrol & Maleinsäureanhydrid	119°C	1,2 cm ³ /10min
Pleximid 8817	HP, SG	Poly(n-methyl-methacrylimid)	170°C	1 cm ³ /10min
POG 101	UVG	UV-Gießharz (Mischung aus Bi- und Triacrylat)	Einsatztemperatur bis 120°C	~2Pas
POG 102	UVG	UV-Gießharz (wie POG 101) mit Thermostabilisator	Einsatztemperatur bis 150°C	~2Pas
POG 103	UVG	UV-Gießharz (verändertes Mischungsverhältnis)	Einsatztemperatur bis 120°C	~0,2Pas

6.2.1 Bewertung der Abformungen

Heißprägeversuche ergaben, dass sich die Mehrzahl der Materialtypen nicht sauber verarbeiten lässt. Knackpunkt war an dieser Stelle die unzureichende Stabilität bei hohen Temperaturen. Es ließen sich ausschließlich die dem Standard-Material 8N ähnlichsten Typen 6N, 8H & L.J. 16205/34/3 sauber abprägen. Bei den anderen Materialien zeigten sich entweder Blasen im Material, die von der beginnenden Zersetzung in niedermolekulare Bausteine zeugen, oder im Auftreten von schlierenartigen Strukturen, welche die Granulatkorngrenzen beim Aufschmelzen wiedergeben. Der Projektpartner JOPS konnte im Spritzguss auch diese Typen verarbeiten und stellte seinerseits ausreichend Probenmaterial für eine Evaluierung der Strukturierbarkeit zur Verfügung.

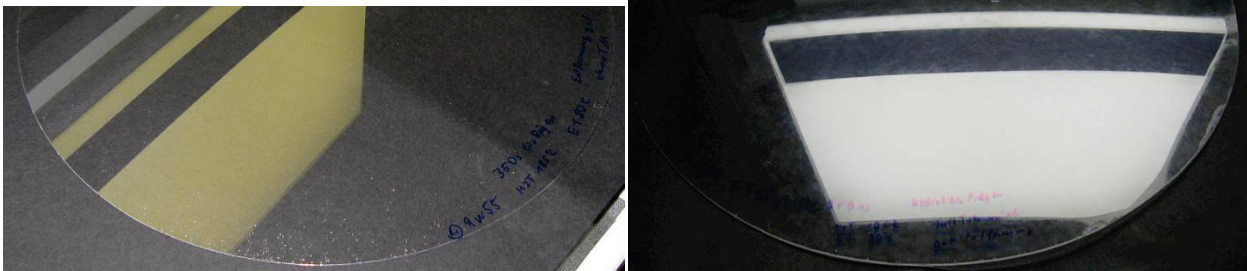


Abbildung 2 Blasen (links) & Schlieren/Granulatgrenzen (rechts) auf heißgeprägten PMMA-Blanks

Die Rezeptur des UV-Gießharzes wurde ausgehend von einer firmeninternen Standardmischung verändert. Der Einfluss eines pulverförmigen Thermostabilisators und der Variation des Vernetzungsgrades wurden untersucht. Die Zugabe eines Pulvers verlängert die notwendige Zeit zur Homogenisierung der Monomermischung drastisch, bringt aber gleichzeitig eine Erhöhung der Einsatztemperatur um mindestens 30K. Eine Erhöhung des Anteils an niedrigviskosem Monomer verbessert die Verarbeitbarkeit, da die Mischung deutlich schneller entgast und sich die Gefahr eingeschlossener Bläschen entsprechend verringert. Gleichzeitig tritt jedoch auch ein größerer Schrumpf auf und die Gefahr des Delaminierens von der Glasunterlage wächst.

6.3 Steuerung der Selbstorganisation

6.3.1 Erforschung der Zusammenhänge zwischen Plasmaparametern und Strukturbildung

Einwirkungszeit des Plasmas

Grundsätzlich erwies sich der Einfluss der Einwirkungszeit des Plasmas (Ätzdauer) als anlagenübergreifend gültig, wie ihn das IOF dargestellt hat. Nach einer wenige Minuten andauernden Initiierungsphase, in welcher keine Entspiegelung erreicht wird, beginnt das Wachstum der Strukturen. Der mittlere Abstand der Noppen und deren Höhe wachsen dann mit zunehmender Ätzdauer. Dies schlägt sich zum Einen in der Erhöhung des Wertes der maximalen Transmission (T_{\max}) nieder und zum Anderen in der Verschiebung der Lage desselben ($WL_{T_{\max}}$) zu größeren Wellenlängen (vgl. Tabelle 3 linke Seite & Abbildung 3).

Tabelle 3 Kennwerte der Entspiegelungsergebnisse nach verschieden langer Ätzdauer

Ätzdauer	0s	420s	520s	780s	960s
T_{\max} [%]	92,8	95,08	95,65	95,77	95,95
$WL_{T_{\max}}$ [nm]	774	464	586	948	1080
EKZ [%]	0	61,7	73,8	23,5	-0,6

Ätzdauer	350s	520s	1320s
T_{\max} [%]	95,6	95,81	95,38
$WL_{T_{\max}}$ [nm]	594	600	600
EKZ [%]	74,1	78,7	69,2

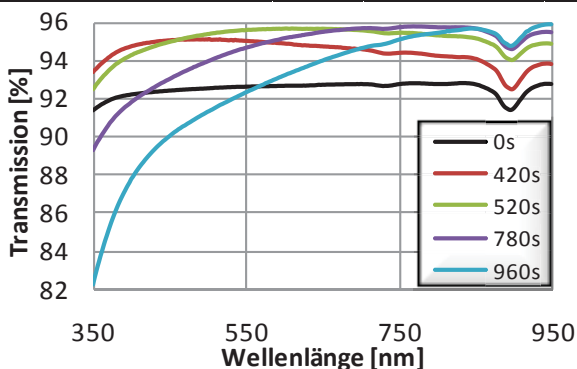


Abbildung 3 Abhängigkeit der Entspiegelungswirkung von der Ätzdauer

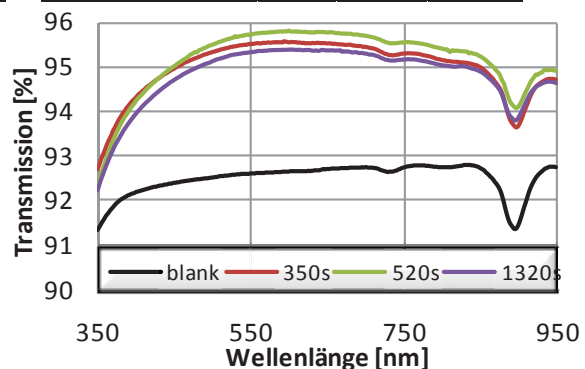


Abbildung 4 „Unabhängigkeit“ der Entspiegelungswirkung von der Ätzdauer

Gleichzeitig wirken aber verschiedenste Anlagenparameter zusammen, so dass die alleinige Angabe einer (optimalen) Ätzdauer unzureichend ist. So wurden in unterschiedlichen Parameterfenstern jeweils „optimale“ Ätzergebnisse (d.h. $WL_{T_{max}}$ in der Mitte des VIS-Bereiches) bei sehr unterschiedlicher Ätzdauer erzielt (siehe Abbildung 4 & Tabelle 3 rechts). Die Unterschiede in der dabei erreichten maximalen Transmission sind vor allem unterschiedlichen Konditionierungszuständen der Anlage zuzuschreiben. Deren Verständnis und Beherrschung gelangen erst im Laufe des Projektes immer besser.

Ionenenergie (BIAS)

Diverse Versuche ergaben, dass die Ionenenergie im Rahmen der zur Beschichtungsunterstützung üblichen Werte (zwischen 70...180V) keinen allzu großen Einfluss auf das Entspiegelungsergebnis hat. Eine höhere BIAS-Spannung beschleunigt zwar den Ätzprozess etwas, dies kann aber durch andere Stellparameter effizienter erreicht werden. Hohe BIAS-Werte führen jedoch zu einer Destabilisierung der Plasmaentladung, was für die (Serien-)Fertigung unzulässig ist. Mit dem Ziel eines stabilen, materialschonenden Prozesses kann man ohne weiteres ans untere Ende der angegebenen BIAS-Werte gehen.

Gasdruck & Gaszusammensetzung

Der **Gesamtgasdruck** in der Kammer hat im Rahmen der für die Hochvakuumbeschichtung üblichen Werte keinen Einfluss auf die Strukturentstehung. Weder die erreichte Güte des Vakuums vor dem Anfahren der APS-Quelle (variiert von 10^{-6} mbar bis 10^{-5} mbar) noch der Druck während des Ätzprozesses ($3...8 \cdot 10^{-4}$ mbar) zeigte signifikante Auswirkungen auf das Ätzergebnis. Der genaue Druck während des Prozesses ist stark abhängig von der Menge der zugeführten Prozessgase und der Flächenbelegung mit PMMA-Substraten. Deren explizierter Einfluss wird in der Folge beschrieben:

Das Optimum im **Sauerstofffluss** liegt analog der Untersuchungen des IOF auch auf unserer (größeren) SyrusPro1110 zwischen 20-35sccm. Während Kennwerte wie die maximal erreichte Transmission (T_{max}) & die Wellenlänge des Transmissionsmaximums ($\lambda_{T_{max}}$) keinen signifikanten Trend zeigen, ist die Verringerung der Transmission im UV (T_{350nm}) mit zunehmendem Sauerstofffluss deutlich. Dies deutet auf einen Anstieg der Streuverluste bei höheren Sauerstoffflüssen hin.

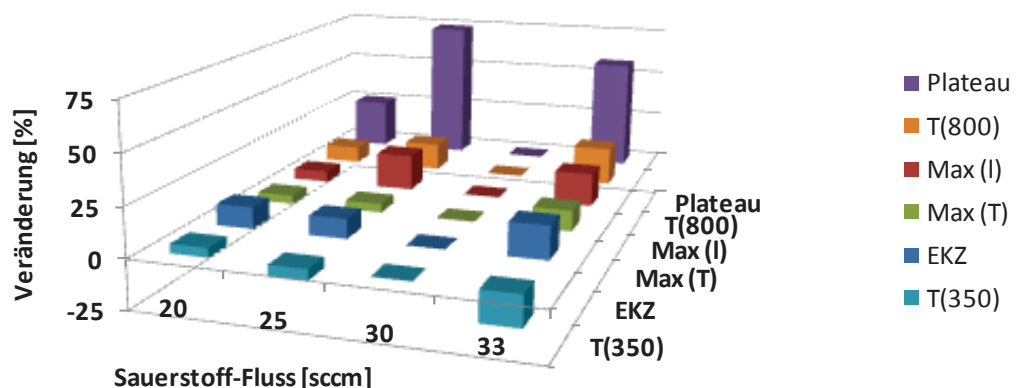


Abbildung 5 Einfluss des Sauerstoff-Flusses auf die Entspiegelungskennwerte normiert den Zustand bei 30sccm

Die Argonatome dienen in der APS-Quelle u.a. zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff durch Stöße mit den zugeführten Sauerstoffmolekülen. Argon wird an zwei Stellen in die Plasmaquelle eingelassen. Ar#1 am Boden derselben, wo es hauptsächlich die Impedanz zwischen Kathode und

Anode reguliert. Ar#2 wird im oberen Drittel des Mantels der Plasmaquelle zugeführt und reguliert zusätzlich die Verteilung des Plasmas in der Vakuumkammer.

Der Trend (siehe Abbildung 6) enthüllt, dass das erzielte Entspiegelungsergebnis bei sonst gleichen Parametern mit zunehmendem Argonfluss verbessert wird. Dabei spielt es in erster Näherung keine Rolle, aus welchem der beiden Argoneinlässe der zusätzliche Gasfluss herrührt. Neben der grundsätzlichen Verbesserung der erzielbaren Entspiegelungsgüte, dient ein hoher Argonfluss auch zur Beschleunigung der Strukturbildung mittels der erhöhten Sauerstoffaktivierung.

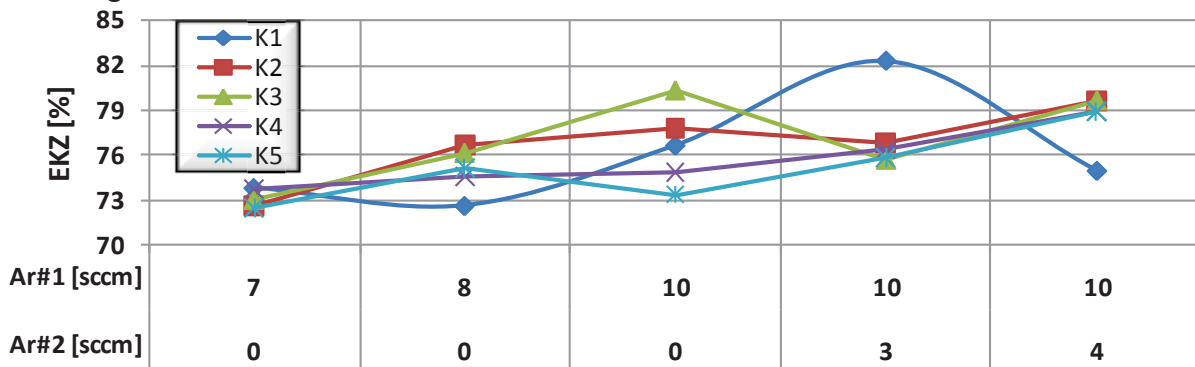


Abbildung 6 Abhängigkeit der erreichten Entspiegelungskennzahl vom Argonfluss

Flächenbelegung

Das IOF fand, dass die Selbstorganisation bei größerer Flächenbelegung zusammenbricht. Dieser Effekt konnte auf unserer Anlage nachvollzogen werden (siehe Abbildung 7). Während bei ~1500cm² mit PMMA belegter Fläche noch eine Entspiegelungswirkung erzielt wurde, trat bei der doppelten belegten Fläche sogar ein Transmissionsverlust gegenüber dem unbehandelten Substrat auf. Detaillierter sieht man den Einfluss der Flächenbelegung in Abbildung 8. Dort wurde mit unterschiedlichen Mengen von Testgläsern die Flächenbelegung gezielt erhöht, um den Punkt des Zusammenbruchs zu finden. Die Entspiegelungskennzahlen sind abhängig von der Lage auf der Kalotte dargestellt, dabei entspricht Kranz 5 dem innersten Ring, während Kranz 1 außen liegt. Zwischen 125cm² und 475cm² belegter Fläche (5 bzw. 19 Testgläser) ist hier keine Verschlechterung der Entspiegelungskennzahl zu beobachten. Zwischen 475 und 525cm² zeigen sich auf den inneren Kränzen (dichter belegt) merkliche Verringerungen der Entspiegelungswirkung, während die äußeren Kränze keine Veränderung aufweisen.

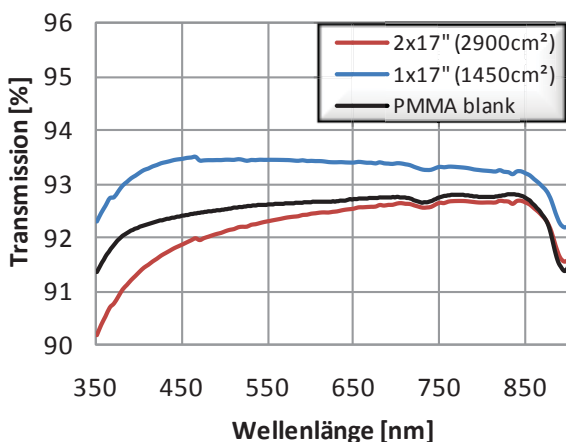


Abbildung 7 Zusammenbruch der Selbstorganisation bei größerer Flächenbelegung

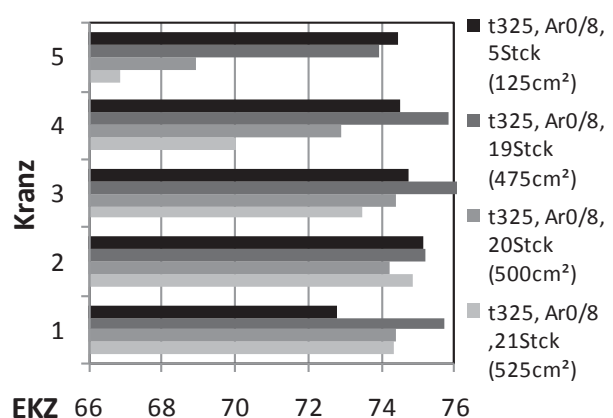


Abbildung 8 Detaillierter Einfluss der Flächenbelegung auf die Entspiegelungskennzahl (EKZ)

Vor allem bei schlechter Konditionierung kommt es zu stark inhomogener Strukturbildung auf großflächigen Teilen. Am Substratrand wachsen die Strukturen eher als zur Mitte hin. Dies führt zu einem entsprechend inhomogenen Entspiegelungsergebnis. Als Extrembeispiel wurde mit dieser Parameterkombination eine PMMA-Platte entspiegelt, die von der Größe etwa dem maximal nutzbaren Anlagendurchmesser entspricht (~94cm Durchmesser). Durch Anpassung der Parameter lässt sich dies jedoch vollständig unterdrücken, wie in Abbildung 9 zu sehen ist.

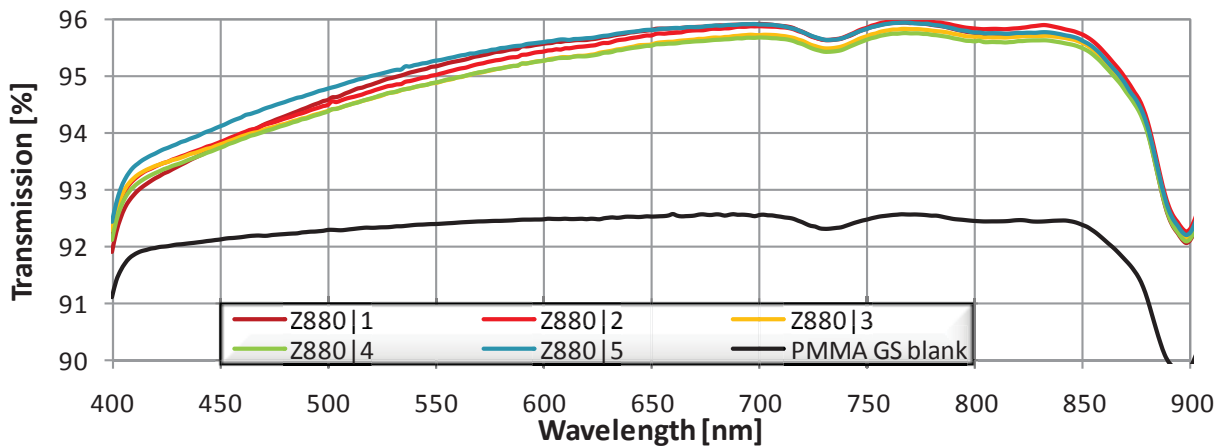


Abbildung 9 Großflächige Entspiegelung einer Ø94cm PMMA-Platte (~6950cm²) mit angepassten Parametern (BIAS 75V, 880s, leicht überätzt)

6.3.2 Einfluss der Polymerzusammensetzung auf die Strukturbildung

Sämtliche in Tabelle 2 aufgeführte PMMA-Varianten wurden für Entspiegelungsversuche strukturiert.

(UV)-Gussmaterial

Alternativ zu thermoplastischen PMMA-(Granulaten) sind Acrylate auch als quervernetzte Duro-mere im Einsatz. Sie entstehen z.B. durch radikalische Vernetzung niedermolekularer, multifunk-tionaler Verbindungen, die thermisch oder mittels energiereicher UV-Strahlung initiiert wird. Fresnel Optics verfügt über eine hauseigene Technologie derartige Acrylate mikrostrukturiert auf Glassubstrate zu bringen, genannt „Polymer On Glass“ = POG). Es stand zu erwarten, dass selbige grundsätzlich auch ätzbar sind, jedoch mit wesentlich niedrigeren Ätzraten als thermoplastisches Material. Im Rahmen des Projektes wurden einige grundlegende Versuche durchgeführt, ob und in welcher Weise die PlasmAR[®]-Struktur auch in diesen Materialien erzeugt werden kann.

Die Monomermischung lässt sich verschiedentlich modifizieren, wodurch Einfluss auf die Eigenschaften des späteren Verbundes genommen werden kann. Zu diesen Eigenschaften zählt z.B. der Schrumpf beim Vernetzen, der Brechungsindex der Duromerschicht, die Vergilbungsneigung, sowie die Anfälligkeit für Lufteinschlüsse bei der Abformung.

In Tabelle 4 sind die höchsten erreichten Entspiegelungskennzahlen für verschiedene POG-Varianten nach Prozessvariante (siehe 6.3.3 für Erklärung) aufgeführt.

Tabelle 4 höchste erreichte Entspiegelungskennzahlen nach Technologievariante (mit oder ohne KS-Keimschicht bzw. DS-Deckschicht aus MgF₂) für duromere Acrylate

Technologie	PlasmAR [®]	PlasmAR [®] KS	PlasmAR [®] DS	PlasmAR [®] KS/DS
Standard POG	53,5%	61,3%	57,0%	82,9%
Variante 2	44,9%	---	52,7%	75,4%
Variante 3	48,9%	---	58,9%	68,6%

Offensichtlich kann eine entspiegelnde Nanostruktur erzeugt werden, jedoch ist die Güte der Entspiegelung für den reinen Plasmaätzprozess verhältnismäßig niedrig. Die dargestellten Werte wurden an 2x2“ Testscheiben realisiert. Bei Vergrößerung der Flächenbelegung sinkt die erzielbare Entspiegelungsgüte für das reine Plasmaätzen sehr schnell auf ca. 35% bei stark steigender Ätzdauer (von 15 auf über 30min). Gleichzeitig treten große Schwankungen im Ätzergebnis unabhängig von den Anlagenparametern auf. Dies ist höchst-wahrscheinlich dem stochastisch unbestimmten Zeitpunkt des Übergangs von flächigem zu selektivem Materialabtrag geschuldet. Die Anordnung & Morphologie der selbstorganisierten Nanostrukturen unterscheidet sich offensichtlich von thermoplastischem PMMA. In Abbildung 10 sind die erzielten Transmissionen der einzelnen Technologien für das Standard POG dargestellt.

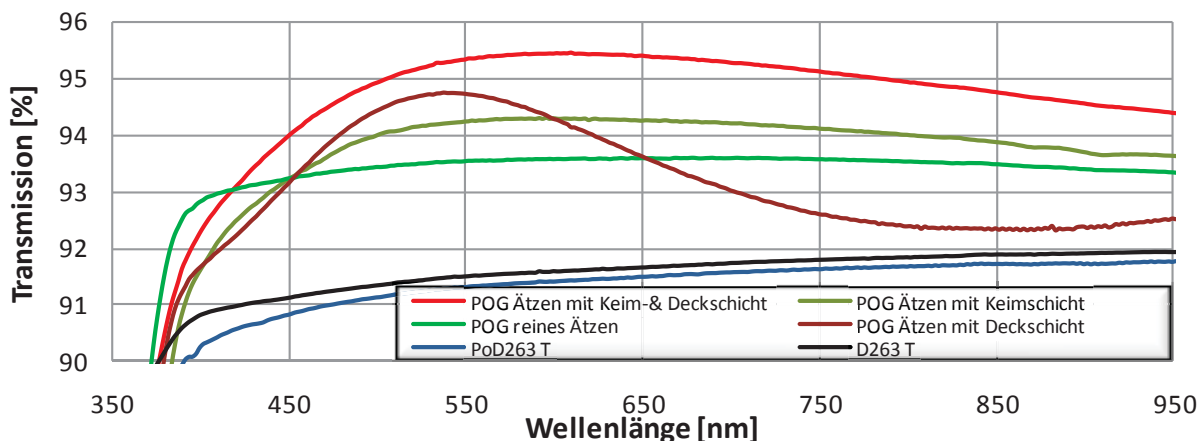


Abbildung 10 Transmissionsspektrum der PlasmAR®-Struktur auf Standard-POG (45µm Planabformung auf 1,1mm D263T)

Im Unterschied zu den thermoplastischen Materialien wird bislang in keinem Fall eine Nullentspiegelung erreicht. Durch reines Ätzen wird nur ein mittlerer Transmissionshub von maximal 1,5-2% erreicht. Der Zusatz einer niedrigbrechenden Deckschicht erhöht zwar die Maximaltransmission, verschlechtert jedoch gleichzeitig die Breitbandigkeit der Entspiegelung drastisch. Der Einsatz einer Keimschicht hingegen erhöht das Gesamtniveau der Transmission, verbessert die mechanische Beständigkeit und verringert gleichzeitig die nötige Ätzdauer um 50-70% auf ca. 7-9min. Die Kombination von Keimschicht, Plasmaätzprozess und niedrigbrechender Deckschicht wiederum besitzt das höchste Entspiegelungspotential der verglichenen Prozesskombinationen.

In Abbildung 11 werden die Transmissionsspektren einer zweiten POG-Variante dargestellt, die jeweils gleichzeitig entstanden, wie die Kurven des Standard-POG in Abbildung 10.

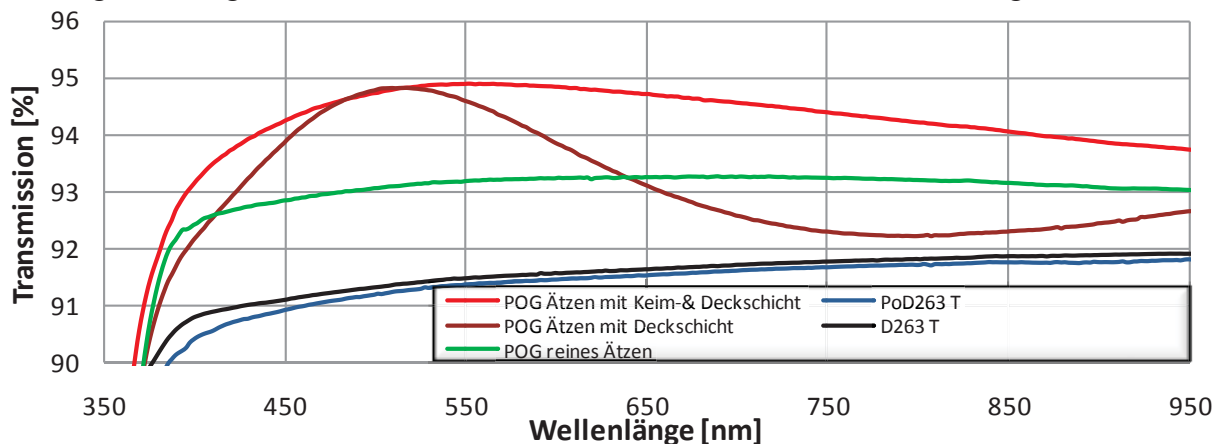


Abbildung 11 Transmissionswirkung des PlasmAR®-Struktur auf POG mit Zusätzen von Thermostabilisator (Variante 2, 25µm Planabformung auf 1,1mm D263T)

Hierbei wurde der Rezeptur ein Thermostabilisator beigelegt, welcher das Vergilben des Duromers bei Temperaturbelastung bis 150°C deutlich verzögert. Anhand der Lage der Spektren zeigt sich, dass dieses Material noch schwerer ätzbar ist, als das Standard-POG. Die Punkte der maximalen Transmission liegen im Vergleich zu Abbildung 10 kürzerwellig und auch niedriger. In Abbildung 12 ist eine dritte Materialvariante dargestellt, bei der das Verhältnis der Komponenten der Monomermischung zugunsten einer leichter ätzbaren Komponente verschoben wurde. Im Ergebnis zeigt sich der umgekehrte Einfluss von Variante 2, nämlich ein günstigeres Ätzverhalten in Bezug auf die benötigte Zeit und die erreichbaren maximalen Transmissionen.

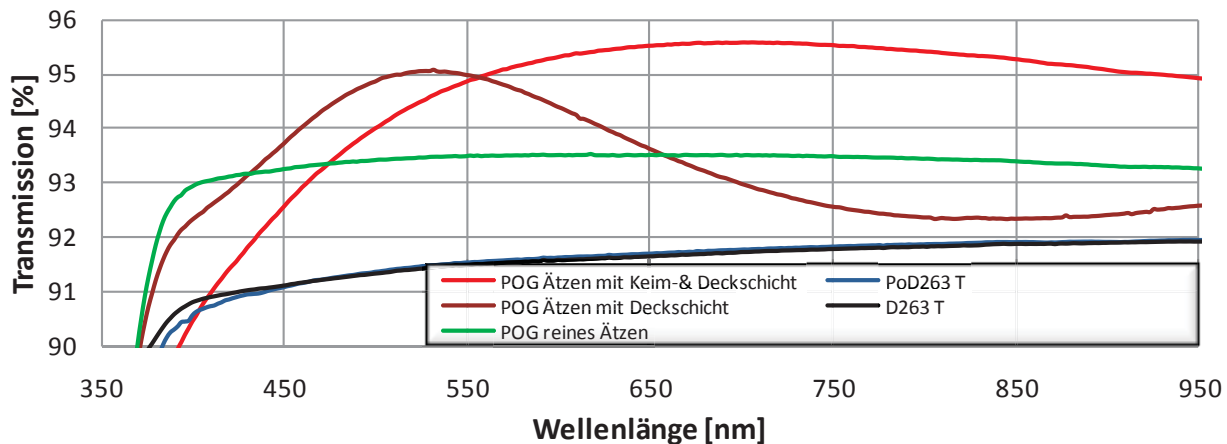


Abbildung 12 Transmissionswirkung des PlasmAR®-Struktur auf POG mit größerem Anteil leichtätzbarer Komponente (Variante 3, 30µm Planabformung auf 1,1mm D263T)

Die niedrige Entspiegelungskennzahl in Tabelle 4 ist darauf zurückzuführen, dass Variante 3 in dem betreffenden Prozess überätzt wurde und bereits Streuverluste im Kurzwelligen zeigt.

(Spritz)gegossenes Material

Spritzgegossene Testscheiben erreichten bei allen Materialien die besten Entspiegelungsgrade. Die jeweils höchsten gemessenen Entspiegelungskennzahlen für den Bereich 380-780nm (6N, 8H, 8N) bzw. 400-780nm (FT15, HW55 & PI8817) sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5 höchste erreichte Entspiegelungskennzahlen für spritzgegossene Testscheiben

Material	6N	8H	8N	FT15	HW55	PI8817
PlasmAR®	82,8%	89,3%	---	82,5%	74,2%	71,8%
PlasmAR® KS/DS	---	---	---	84,0%	---	69,0%

Es ist auffällig, dass der Einsatz von Keim- und Deckschichten hier nicht zwangsläufig zu besseren Entspiegelungswerten führt. Das Optimum der Ätzdauer liegt zwischen 12 (8H/FT) und 14 (HW/PI) Minuten. Unter Hinzunahme von Keim- und Deckschichten kann es auf 3,5-4,5 Minuten gedrückt werden und ist dann beinahe materialunabhängig. Sowohl die optimale Ätzdauer als auch das erzielbare Entspiegelungsergebnis korrelieren mit der Vicat-Erweichungstemperatur der modifizierten Materialien. Am besten entspiegelbar zeigte sich PMMA 8H (hohes Molekulargewicht, niedriger Acrylatanteil). Entsprechende Spektralkurven zu den einzelnen Materialien sind im folgenden Abschnitt angefügt.

Heißgeprägtes Material

Heißgeprägte Testscheiben erreichten eine geringere Entspiegelungsgüte als spritzgegossene (s. Tabelle 6). Möglicherweise liegt dies in der Notwendigkeit des (reichlicheren) Einsatzes von Trennmittel begründet, welches sich teilweise auf der Materialoberfläche absetzt.

Tabelle 6 höchste erreichte Entspiegelungskennzahlen für heißgeprägte Teile

Material	8H	8N	LJ 16205/34/3	6N	FT15	HW55
PlasmAR®	90,5%	83,4%	72,9%	76,1%	41,3%	47,6%
PlasmAR® KS/DS	85,8%	85,0%	---	80,1%	78,0%	70,1%

Der Effekt ist besonders deutlich für FT15 und HW55, die sich insgesamt nicht zufriedenstellend und nur unter besonders reichlichem Einsatz von Trennmittel abformen ließen (vgl. 66.2.1). Gleichzeitig dehnte sich der Bereich der optimalen Ätzdauer für heißgeprägte Substrate materialabhängig von 7,5min (8H, 6N, LJ) über 15min (HW) bis zu 25min (PI).

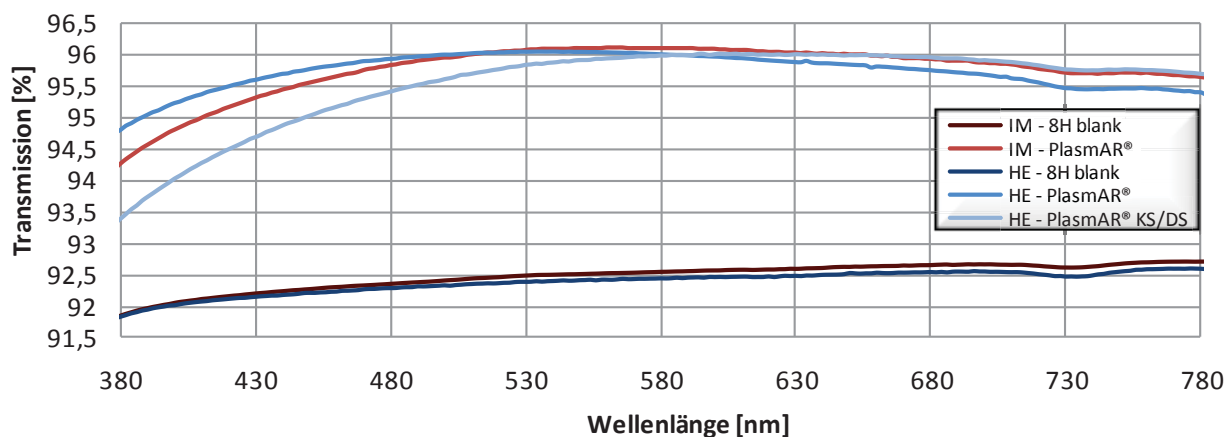


Abbildung 13 Transmission von PMMA **8H** (injection molded – IM bzw. hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

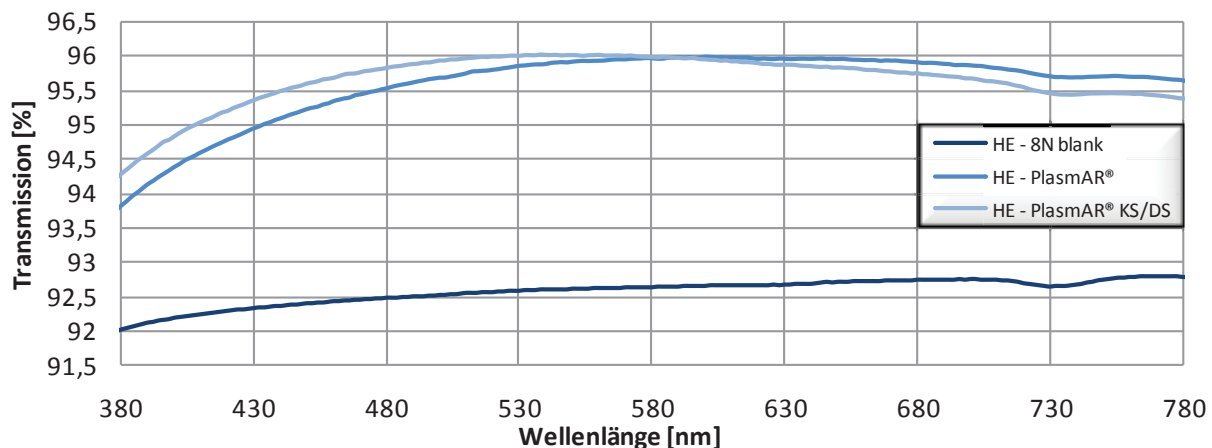


Abbildung 14 Transmission von PMMA **8N** (hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

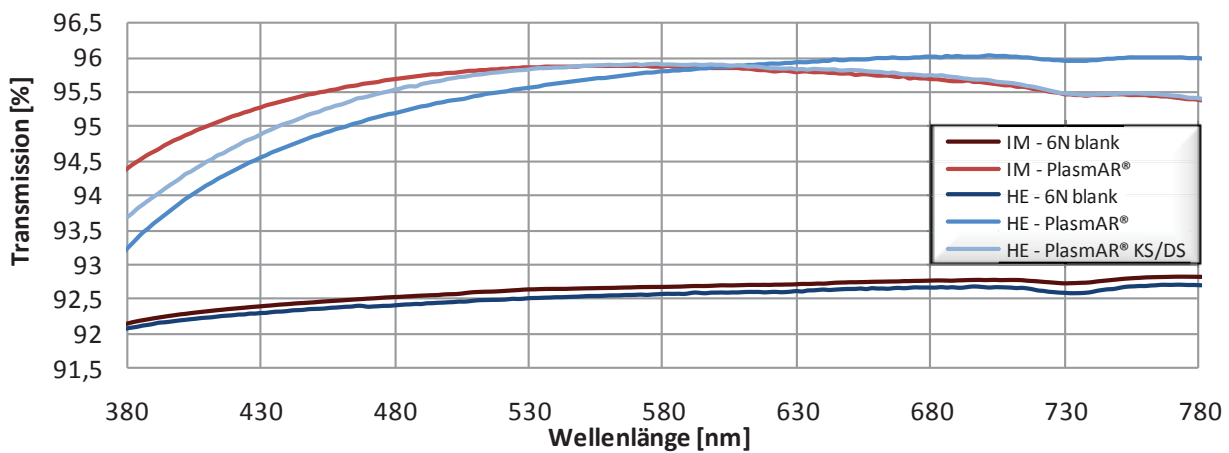


Abbildung 15 Transmission von PMMA 6N (injection molded – IM bzw. hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

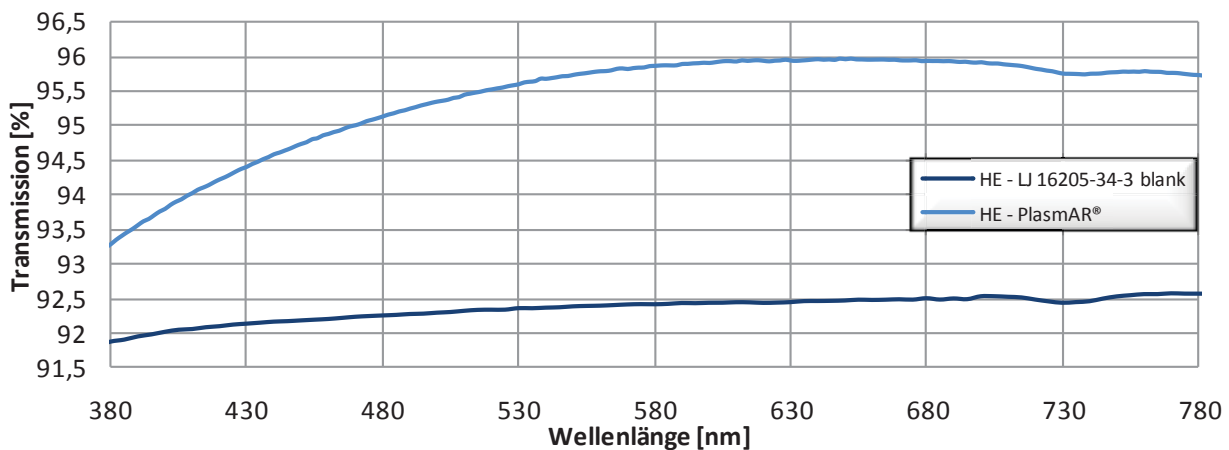


Abbildung 16 Transmission von PMMA LJ 16205/34/3 (hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

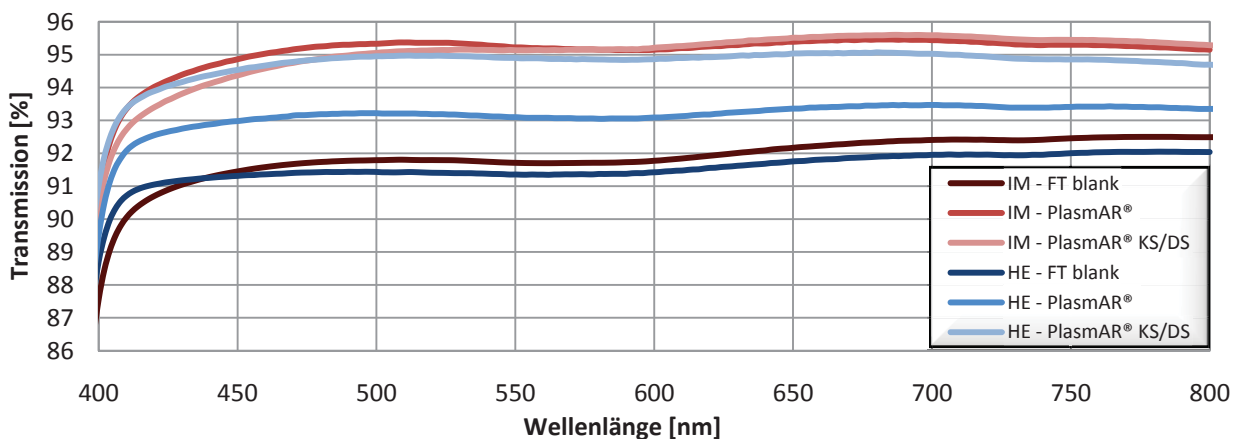


Abbildung 17 Transmission von PMMA FT15 (injection molded – IM bzw. hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

Tendenziell wurde beides durch den Einsatz von Keim- und Deckschichten ausgeglichen. Die optimale Ätzdauer verkürzt sich hierdurch ebenfalls auf 3,5-4min. PMMA 8N sticht in Bezug auf das erreichte Ergebnis nach oben heraus, wobei mit diesem Material besonders viele Versuche durchgeführt wurden. Ansonsten bestätigt sich auch für heißgeprägte Substrate, dass PMMA 8H am besten zur Entspiegelung durch Nanostrukturierung geeignet ist. Im Folgenden werden

Transmissions-spektren der einzelnen Materialien aufgeführt, um die Performanceverteilung über die Wellenlängen des sichtbaren Lichts und etwaige technologiebedingte Unterschiede zu verdeutlichen, sofern hierzu Versuche durchgeführt wurden.

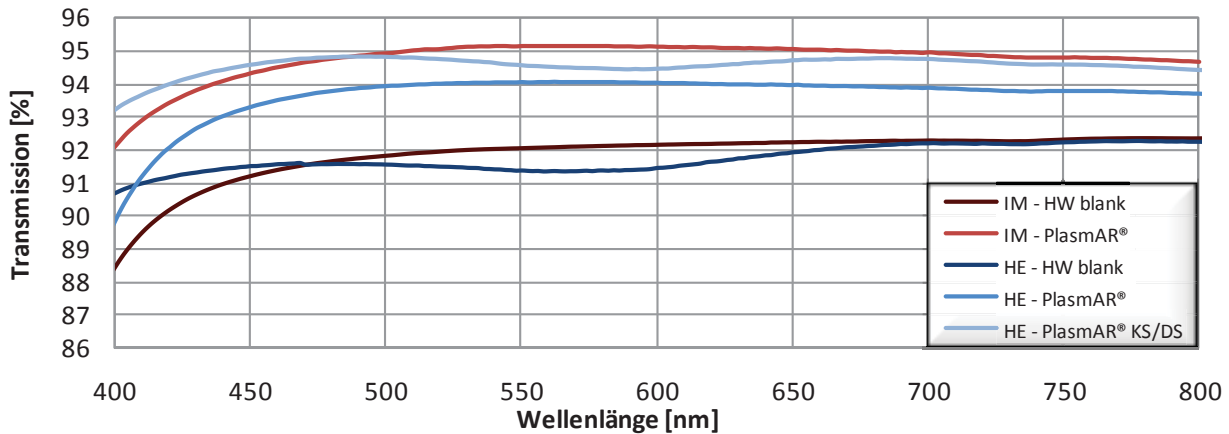


Abbildung 18 Transmission von PMMA HW55 (injection molded – IM bzw. hot embossed – HE) im unbehandelten und strukturierten Zustand

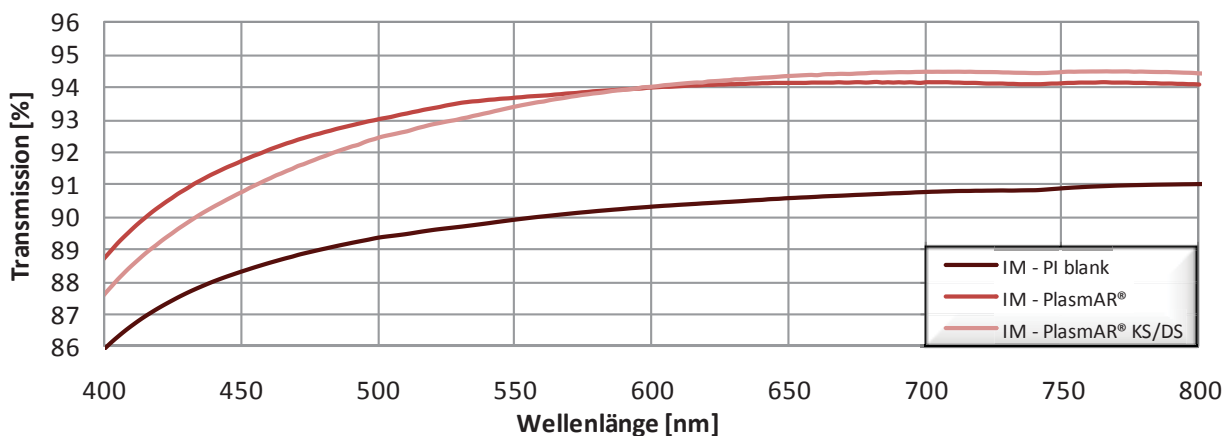


Abbildung 19 Transmission von Pleximid 8817 (injection molded – IM) im unbehandelten und strukturierten Zustand

6.3.3 Steuerung der Selbstorganisation

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln erwähnt, fanden sich verschiedene Parameterfenster zur Strukturierung der modifizierten Polymere: Besonders die schwerer ätzbaren Typen bedürfen für eine optimale Entspiegelung langer Ätzzeiten (20-30min) bei niedrigen BIAS-Spannungen. Hierbei wird eine übermäßige Aufheizung der Substratoberfläche vermieden, um Verklumpungen bzw. Verbiegung der Strukturen oder gar Rückbildung der Noppen zur Verkleinerung der Oberfläche zu vermeiden (siehe Abbildung 20).

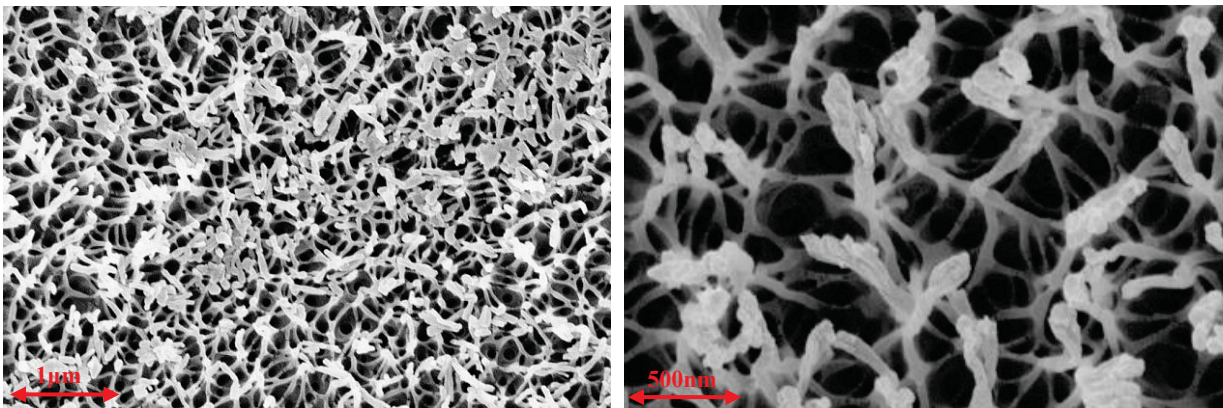


Abbildung 20 REM-Aufnahmen einer verklumpten/verbogenen Struktur

Unter geringen Performanceeinbußen lässt sich die Ätzdauer auf etwa ein Drittel verkürzen, wenn man mit hohem Gasfluss und starker Sauerstoffaktivierung arbeitet.

Einsatz von Keimschichten

Im Projektverlauf wurden vonseiten des IOF und LO erfolgreiche Versuche des Einsatzes von Keimschichten berichtet. Dort wurde vor dem Plasmaätzschritt aus oxidischen Materialien (z.B. TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5) eine nominelle Schichtdicke von 1-2nm aufgedampft bzw. gesputtert. In diesem Schichtdickenbereich wirken die Keimschichten mutmaßlich als Masken. Es gibt keinen flächigen, sondern nur einen partiellen Abtrag von PMMA, an den Stellen, wo die Keimschicht nicht geschlossen ist. Ab einer bestimmten Schichtdicke tritt gar kein Ätzabtrag mehr auf.

Erste Versuche mit TiO_2 und HfO_2 als Keimschichtmaterial an einzelnen Testgläsern aus PMMA 8H brachten widersprüchliche Ergebnisse (Tabelle 8, Abbildung 21).

Tabelle 7 Versuchsplan zur Erprobung der Wirkung von Keimschichten & Resultate

KS [nm]	KS Mat.	t _{ätz} [s]	EKZ _{avg}	maxT _{avg}	maxWL _{avg}
0,2	TiO ₂	275	-3,5%	92,70	1083
0,8		450	47,7%	94,57	950
		650	6,5%	92,96	708
1	HfO ₂	500	24,3%	93,53	692
		600	47,4%	94,66	840
		700	56,5%	95,12	714
		800	15,6%	93,38	668

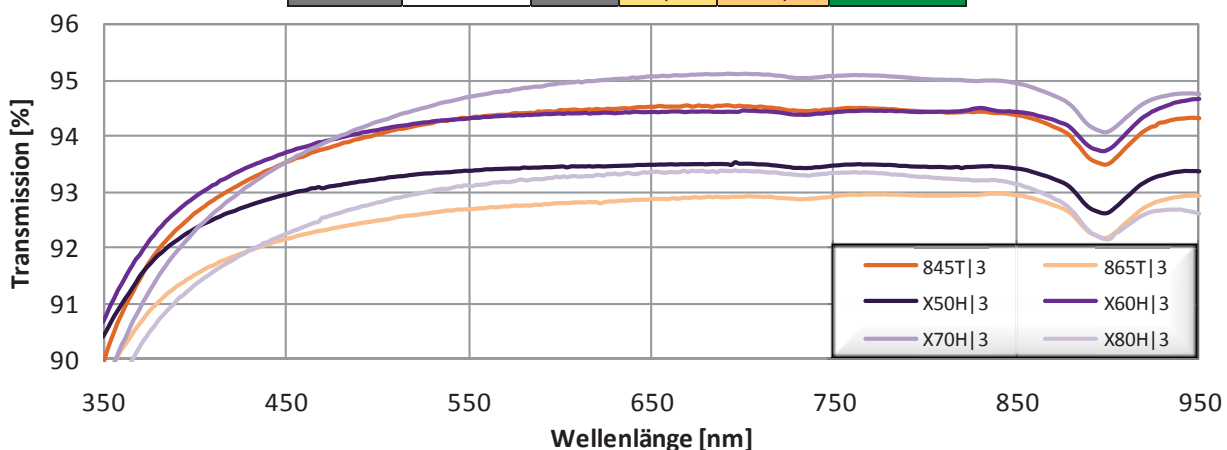


Abbildung 21 Entspiegelungswirkung von Keimschicht/Plasmaätzprozess-Kombinationen auf PMMA 8H („845T|3“ – 0,8nm TiO_2 450s Ätzen auf mittlerer Kalottenposition; „X50H“ – 1nm HfO_2 500s Ätzen)

Die erreichte Maximaltransmission war geringer als ohne Keimschicht und die Ätzdauer lag in derselben Größenordnung wie ohne Keimschicht. Mit zunehmender Ätzdauer wanderte das Transmissionsmaximum nicht ins Langwellige, sondern eher ins Kurzwellige, während das Gesamttransmissionsniveau sank.

Spätere Versuche mit TiO_2 (vgl. Abbildung 22 – gelbe Kurven) bei minimalen nominellen Schichtdicken von 0,2nm und einer Vollbelegung (4x19“ Blanks aus PMMA 8N) erbrachten keine positiven Ergebnisse. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich bei so geringen Schichtdicken die reale Dicke deutlich von der via Schwingquarz gemessenen Dicke unterscheidet (tendenziell im Bereich ganzer Nanometer liegen kann und auch für verschiedene Materialien nicht vergleichbar ist). Ähnliche Resultate ergaben sich beim Einsatz von SiO_2 als Keimschichtmaterial. Hier war bei 0,2nm nomineller Schichtdicke und nachherigem Ätzen (vgl. Tabelle 8) schon (bzw. noch) eine Entspiegelungswirkung zu verzeichnen. Diese fiel jedoch sehr inhomogen über die verschiedenen Kränze der Kalotte aus, war im Zentrum am höchsten und am Rand quasi nicht mehr gegeben. (vgl. Abbildung 22 – grüne Kurven). Bei 0,4nm Schichtdicke (rote Kurven) brach die Entspiegelung faktisch zusammen (Inhibierung des Ätzabtrages durch massive Oxidschicht). Nur das zentrumsnahe Testglas weist noch eine geringe Transmissionserhöhung gegenüber dem unbehandelten Substrat auf.

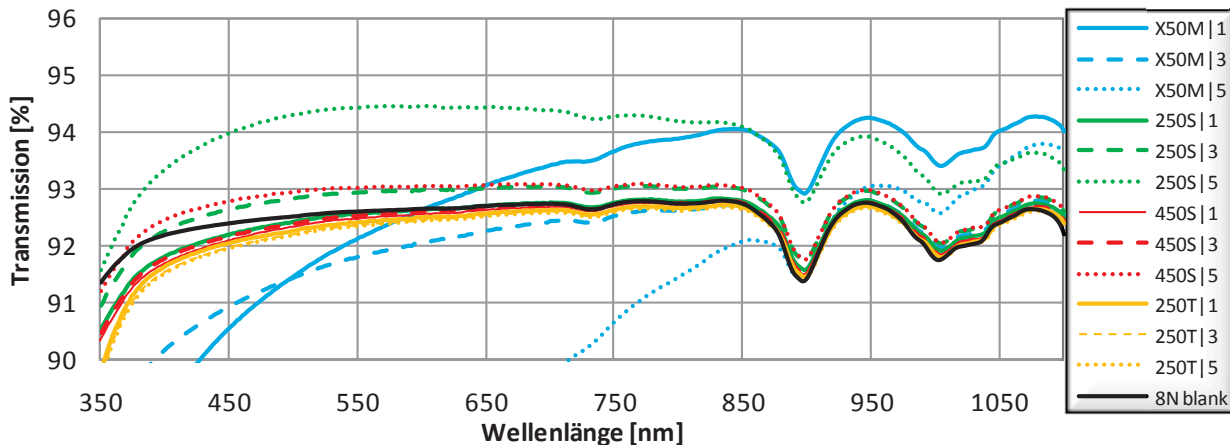


Abbildung 22 Entspiegelungswirkung von Keimschicht/Plasmaätzprozess-Kombinationen abhängig von der Position in der Bedampfungsanlage („X50M“ – 1nm MgF_2 500s Ätzen, „250S“ – 0,2nm SiO_2 500s Ätzen, usw. |1 = Rand, |5 = Zentrum der Kalotte)

Tabelle 8

Versuchsplan zur Erprobung der Wirkung von Keimschichten & Resultate

KS [nm]	KS Mat.	$t_{\text{ätz}}$ [s]	EKZ _{avg}	maxT _{avg}	maxWL _{avg}	σ_{maxWL}
---		500	22,3%	93,45	470	70
0,2	SiO_2	500	19,6%	93,45	692	128
0,4			3,9%	92,88	738	147
0,2			68,5%	95,73	627	41
0,4	MgF_2	500	54,7%	95,99	751	46
0,6			39,5%	95,80	835	12
0,8			37,3%	95,78	879	60
1			-82,4%	93,63	1089	9

Günstiger fielen die Ergebnisse bei Verwendung von Magnesiumfluorid aus. Hier tritt eine Inhibierung erst bei ca. 1nm nomineller Schichtdicke ein (siehe Abbildung 22 – cyanfarbene Kurven). Der Einfluss der Keimschichtdicke auf die Entspiegelung bei konstanter Ätzdauer von 500s ist hier dargestellt. Die dunkelblauen Kurven zeigen den Zustand bei reinem Ätzen. Die Strukturen sind offensichtlich schon vorhanden, aber noch zu flach („unterätzt“). Ihre Tiefe ist am Rand der Kalotte am größten und in der Mitte derselben am kleinsten. Schon bei 0,2nm

Keimschichtdicke ist bei derselben Ätzdauer ein leicht überätzter Zustand (maxWL jenseits von 580nm) erreicht. Das Verhältnis von Rand zu Mitte scheint noch dasselbe zu sein. Die optische Wirkung ist jedoch schon deutlich schwächer, da mit zunehmender Gesamtstrukturtiefe die relativen Unterschiede in den Hintergrund treten. Es zeigt sich, dass mit zunehmender nomineller Keimschichtdicke das Maximum der Transmission immer weiter ins Langwellige wandert, der Prozess also immer schneller abläuft. Dies dürfte jedoch nicht bedeuten, dass das Noppenwachstum im Plasma selbst beschleunigt wird, sondern dass der Übergang von (optisch unwirksamem) flächigem zu selektivem Abtrag immer früher bzw. sofort vonstattengeht.

Ein zweiter Einflussfaktor ist der gleichzeitig variierte Füllfaktor, der durch den mittleren Abstand der „Löcher“ bzw. deren Flächenanteil eingestellt wird. Der Einfluss der Veränderung der Keimschicht nimmt mit zunehmender Dicke ab. Die maximal erreichte Transmission ist jedoch für große Keimschichtdicken in jedem Fall deutlich verringert, d.h. selbst im Langwelligen kann die Reflexion nicht vollständig unterdrückt werden.

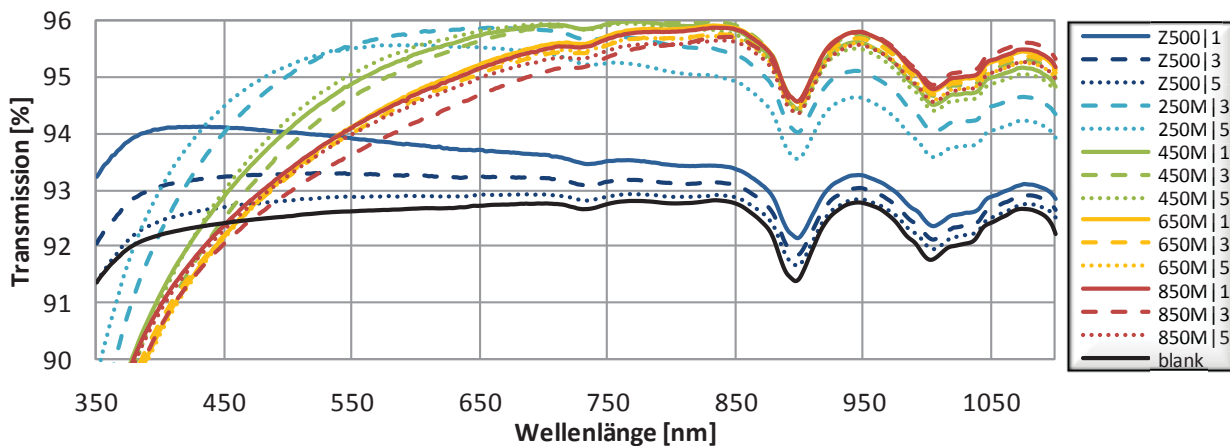


Abbildung 23 Entspiegelungswirkung in Abhängigkeit von der Keimschichtdicke MgF₂ und der Position in der Bedampfungsanlage (Z500 – 500s reiner Ätzprozess, 250M – 0,2nm MgF₂ 500s Ätzen, usw.)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben aus Tabelle 8 bestätigen den Einfluss der Keimschicht auf die Morphologie der Nanostrukturen (siehe Abbildung 24).

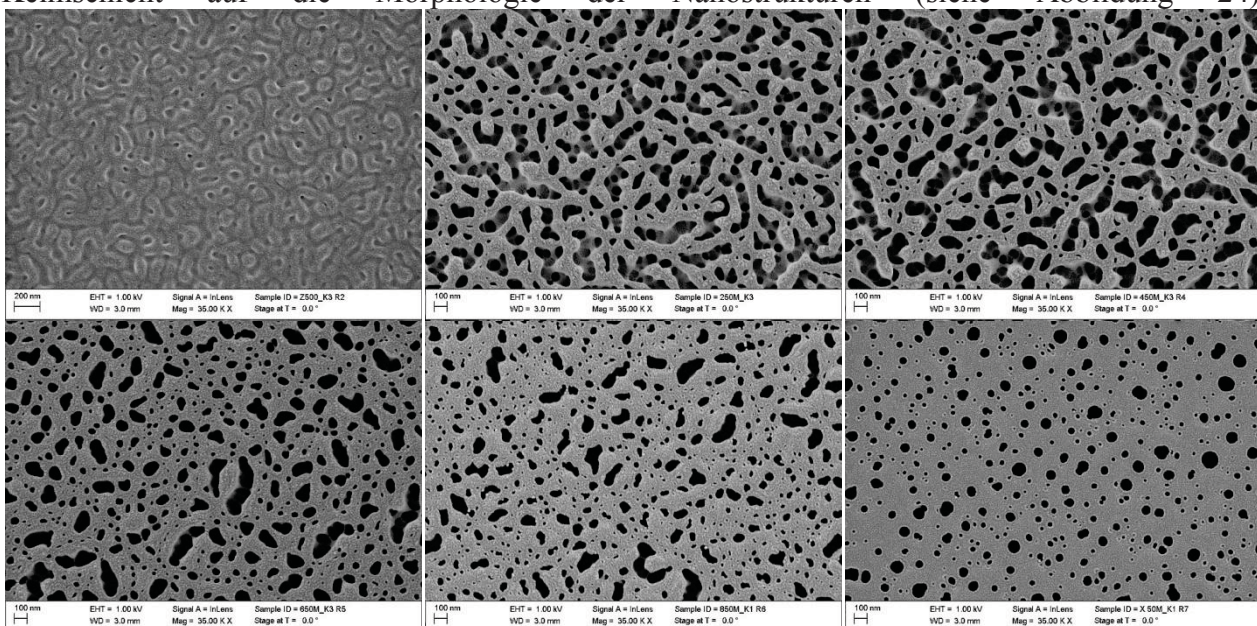


Abbildung 24 REM-Aufnahmen von PlasmAR® KS Strukturen mit unterschiedlicher Keimschichtdicke (oben: 0 / 0,2 / 0,4nm unten: 0,6 / 0,8 / 1,0nm MgF₂)

Je weiter sich die Keimschicht schließt, desto kleiner werden die ätzbaren Flächen. Die fluoridische Schicht bleibt erhalten und der Ätzabtrag erfolgt in die Tiefe. Der Traganteil der Oberfläche wird gleichzeitig immer größer, ein Hinweis auf zunehmende mechanische Beständigkeit.

Einsatz von Deckschichten

Der Einsatz von niedrigbrechenden dielektrischen Materialien zur Überdeckung der Strukturen wird in seiner Wirkung und den Einflussfaktoren in 6.4.1 näher beschrieben. Im Zusammenhang dieses Kapitels ist vor allem die optische Wirkung solcher Schichten von Bedeutung. Übersichtungen im Bereich von wenigen zig Nanometern führen aufgrund von Abschattungseffekten der steilen Strukturen zu einer effektiven Vergrößerung des Aspektverhältnisses der Noppen. Gleichzeitig wird der Füllfaktor der Nanostrukturen erhöht. Bei Magnesiumfluorid kommt noch hinzu, dass die geringere Brechzahl der Übersichtungssubstanz zu einer effektiven Brechzahlerniedrigung des Strukturbereiches führt, obwohl eine Einfachschicht derselben nominellen Dicke keine optische Wirkung im Bereich des sichtbaren Lichtes hätte. Da jedoch die Lichtwelle beim Eingang ins PMMA die wahrgenommene Brechzahl über ein gewisses Materialvolumen mittelt, spielt die Brechzahl des Deckschichtmaterials durchaus eine Rolle. Die Morphologie der Nanostrukturen ändert sich im Verlauf des Ätzprozesses. Leicht unterätzte Strukturen sind an ihrer Spitze etwas verdickt (siehe Abbildung 25 sample 30) – was Hinterschneidungen nach sich zieht bzw. im Fall der Übersichtung zu verstärkter Abschattungen führt. Wird die Plasmaeinwirkung etwas länger ausgedehnt, verschwinden die Verdickungen und es verbleiben eher säulenartige Strukturen (sample 40).

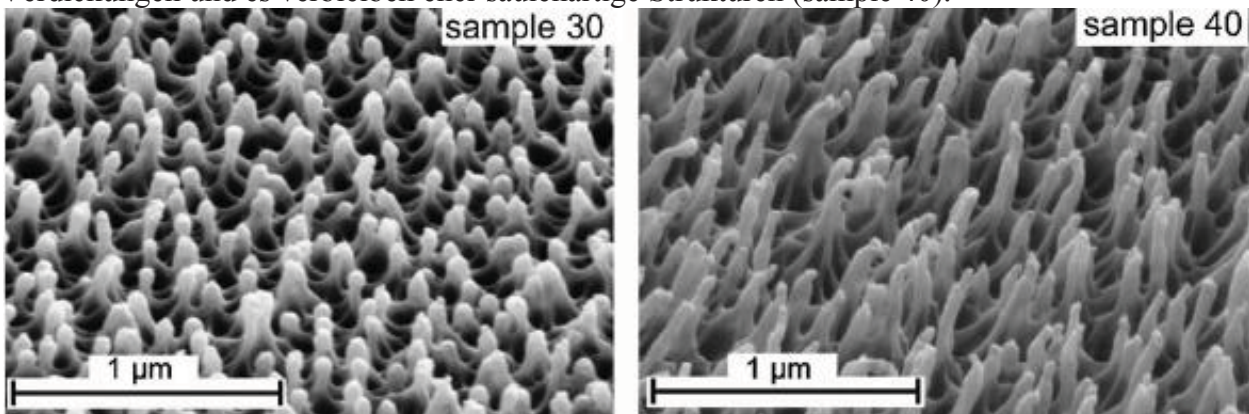


Abbildung 25 REM Aufnahmen unterschiedlicher Strukturmorphologien der PlasmAR®-Struktur mit wirksamer Entspiegelung abhängig von der Ätzdauer

Eine modellhafte Darstellung dieser beiden Strukturzustände und ihres Einflusses auf den Deckschichtaufbau ist in Abbildung 26 zu sehen.

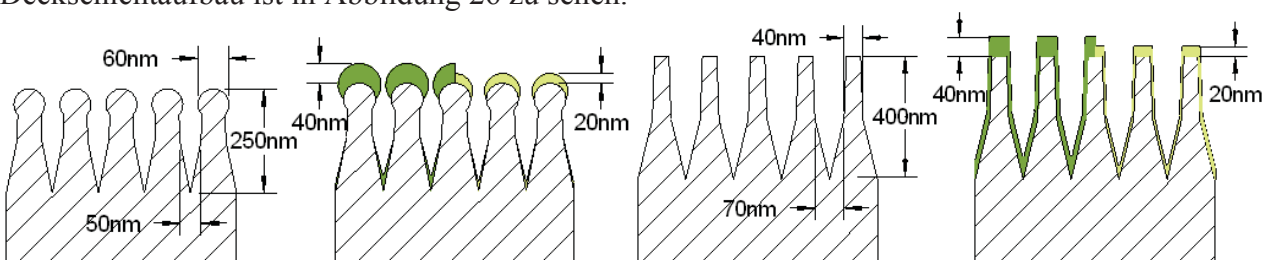


Abbildung 26 Modellvorstellung der Noppenstrukturen & Deckschichtaufbau analog sample 30 & 40 im Querschnitt

Die Deckschicht beeinflusst zwar die (vorherige) Selbstorganisation nicht, jedoch das optische Ergebnis. Eine optimal geätzte Struktur wird zusammen mit einer Deckschicht überätzt wirken. Daher ist die Wirkung der Deckschicht bei der Einstellung der Ätzdauer vorzuhalten. Allgemein

sind mit Hilfe von Deckschichten jeweils bessere Entspiegelungsergebnisse zu erreichen, als durch reines Ätzen (vgl. Tabelle 9). Für einige der dort aufgeführten Materialien sind nur einzelne Versuche durchgeführt worden, so dass der angegebene Wert nicht dem tatsächlich Erreichbaren entspricht, was bei Vergleich mit Tabelle 5 deutlich wird. Dies gilt besonders für FT15 & PI8817.

Tabelle 9 beste erzielte Entspiegelungswerte bei Einsatz von niedrigbrechenden Deckschichten (*400-780nm, sonst 380-780nm, Material: SiO₂ oder MgF₂, HE – hot embossed, IM – injection molded)

Material	Shinkolite*	8H	8N	XT*	LJ 16205/34/3	6N	GS*	FT15*	HW55*	PI8817*
beste EKZ	87,7%	85,6%	82,5%	81,0%	79,3%	77,5%	76,8%	47,7%	---	47,1%
Urformverf.	cast	HE	HE	Cast	HE	HE	Cast	HE		IM

6.3.4 Reproduzierbarkeitstests

In

Tabelle 10 sind die Entspiegelungskennwerte von vier gleichartigen Prozessdurchläufen aufgelistet, die im Laufe eines Monats gefahren wurden. Es handelt sich um den reinen Ätzprozess an einer voll belegten Anlage ohne spezielle Konditionierung. Dabei unterschied sich neben dem Zustand der Kathode vor allem der Gesamtreinigungszustand der Anlage, da zwischenzeitlich noch andere Prozesse gefahren wurden.

Tabelle 10 Schwankungen der Entspiegelungskennwerte für reines Ätzen ohne spezielle Konditionierung

	Run1	Run2	Run3	Run4	StAbw	StAbw _{Substrat}
EKZ	69,2%	64,1%	63,8%	63,8%	2,7%	4,4%
Max (λ)	600	602	662	649	32	8,2
Max (T)	95,38	95,35	95,35	95,28	0,04	0,13
Plateau(nm)	172	154	146	152	11,2	---
T(350)	92,23	91,63	91,75	91,78	0,26	0,16
T(800)	95,03	94,97	95,04	94,96	0,04	0,12

Die Standardabweichung der erreichten Werte ist der Standardabweichung unbehandelter Substrate gegenüber gestellt, um den Einfluss der substratbedingten Schwankungen abschätzen zu können. Auffällig vergrößert ist die Streuung der erzielten Werte für die Wellenlänge der maximalen Transmission und die Transmission bei 350nm. Ersteres lässt sich mit dem Kathodenzustand korrelieren, der Einfluss auf den Aktivierungsgrad des Sauerstoffs und damit auf die Abtragsgeschwindigkeit hat, letzteres ist wohl dem Gesamtverschmutzungsgrad der Anlage zuzuschreiben, wo mit zunehmender Verschmutzung gewisse Transmissionsverluste im Kurzwelligen auftreten. Dies ist anhand von Abbildung 27 auch visuell nachvollziehbar.

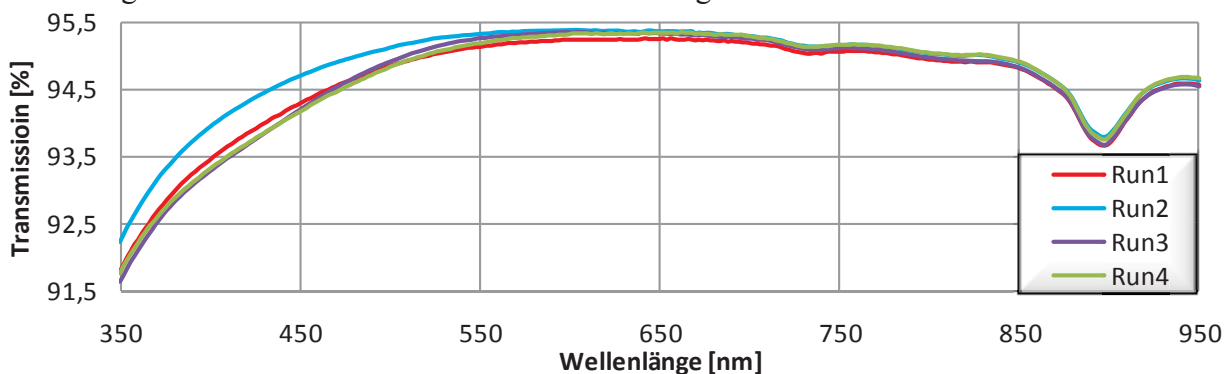


Abbildung 27 mehrfacher Durchlauf eines reinen Ätz-Runs von 22min mit 4*19“ Blanks ohne besondere Konditionierung

Den Einfluss der Konditionierung auf die Konstanz der Entspiegelungskennwerte weisen Abbildung 28 sowie Tabelle 11 aus, wo ein fortgeschrittener Prozess mehrfach durchlaufen wurde. Die Kurvenschar zeigt gleichzeitig die Werte über die gesamte Fläche der Anlagenkalotte.

Tabelle 11 Schwankungen der Entspiegelungskennwerte für PlasmAR® KS/DS mit Konditionierung der Anlage

	Run1	Run2	Run3	MW	StAbw
MW (EKZ)	75,0%	74,8%	73,1%	74,3%	1,0%
Max (λ)	642	651	658	650	8
Max (T)	95,88	95,94	95,86	95,89	0,04
Plateau(nm)	130	119	128	126	6
$\sigma_{\max(\lambda)}$	28	13	22	21	8
T(350)	90,86	90,90	90,84	90,87	0,03
T(800)	95,57	95,69	95,63	95,63	0,06

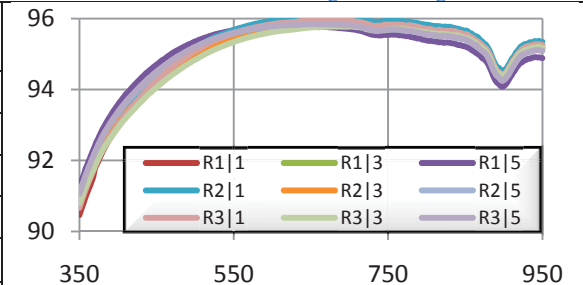


Abbildung 28 Mehrfachdurchlauf eines Ätz-Runs inkl. Keim- und Deckschicht mit 4*19“-Blanks & gleichartiger Konditionierung

6.3.5 Untersuchung von Lebensdauereigenschaften

Die Lebensdauer der nanostrukturierten Oberflächen sollte im Hinblick auf verschiedene klimatische & mechanische Belastungen eingeordnet werden.

Klimatische Beständigkeiten

In Vorversuchen wurde herausgefunden, dass die Nanostruktur auf Standard-PMMA (8N) bis 80°C bei niedriger Luftfeuchte weitgehend stabil ist (9% Verlust der AR-Wirkung innerhalb von 18h). Bei 90°C verlor die Probe innerhalb von 4h weitere 13% der ursprünglichen AR-Wirkung.

Eine Erhöhung der Luftfeuchte auf 50% führte zum kompletten Verlust der AR-Wirkung innerhalb der nächsten 8 Tage.

Aufbauend darauf zeigt Abbildung 30 das Verhalten der Nanostruktur (8N, = grüne Dreiecke) in genauerer zeitlicher Auflösung: Innerhalb von 2 Stunden bei 90°C/50% r.F. ist die AR-Wirkung bereits zu 85% verloren gegangen. Nach 5h wird das Ausgangsniveau erreicht. Im weiteren Verlauf fällt noch eine leichte Verschlechterung gegenüber dem Ausgangszustand auf. Hierbei ist damit zu rechnen, dass die Grenzflächenenergie des Systems danach strebt, sich möglichst zu minimieren, d.h. die Oberfläche zu verkleinern (siehe Abbildung 30). Dies setzt eine Mobilität der Polymerketten voraus, was einer erhöhten Temperatur (nahe der Vicat-Erweichungstemperatur) gleichkommt. Offensichtlich spielt auch die Luftfeuchtigkeit dabei eine entscheidende Rolle. PMMA-Varianten mit höherer Erweichungs-temperatur verlieren ihre Entspiegelungswirkung deutlich langsamer. FT15 verliert seine AR-Wirkung unter diesen Klimabedingungen innerhalb von 150h zu 96%. Pleximid (mit noch höherer Erweichungstemperatur) behält nach dieser Zeit noch 14% der ursprünglichen Entspiegelungswirkung. Vonseiten der Substratmaterialien schneidet HW55 am besten ab. Selbst nach 150h bei 90°C/50%r.F. verbleiben noch etwa 2/3 der ursprünglichen AR-Wirkung.

Die roten Symbole markieren die Beständigkeiten derselben Substratmaterialien, wenn die Nanostrukturen mit einer anorganischen Deckschicht fixiert wurden (vgl. 6.4.1). Die Deckschicht bewirkt, dass selbst nach 210h unter vorgenannten Klimabedingungen noch etwa 80% der ursprünglichen Entspiegelungswirkung erhalten bleiben. Pleximid und HW55 stechen jedoch

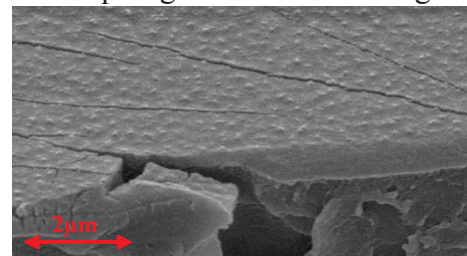


Abbildung 29 REM-Aufnahme von ungeschützter PlasmAR-Struktur auf PMMA 8N nach Klima-belastung 200h 90°C/50%r.F.

hervor. Auf Pleximid 8817 (sehr hydrophil, starke Wasseraufnahme) lassen sich die Nanostrukturen nicht gut stabilisieren. Die Degradierung erfolgt etwas verlangsamt, lässt jedoch die ursprüngliche Entspiegelungswirkung innerhalb von 210h auf ca. 20% abfallen. Gleichzeitig bestätigt sich der Trend bei HW55, dort war die ursprüngliche Entspiegelungswirkung in derselben Zeit noch zu 95% erhalten.

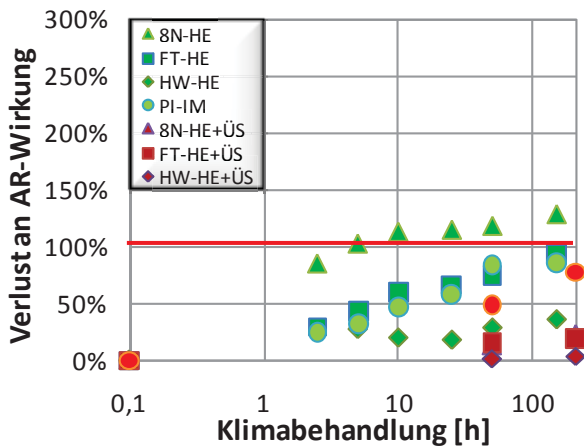


Abbildung 30 Beständigkeit der PlasmAR®-Struktur mit und ohne Deckschicht (50nm SiO₂) bei 90°C/ 50%r.F.

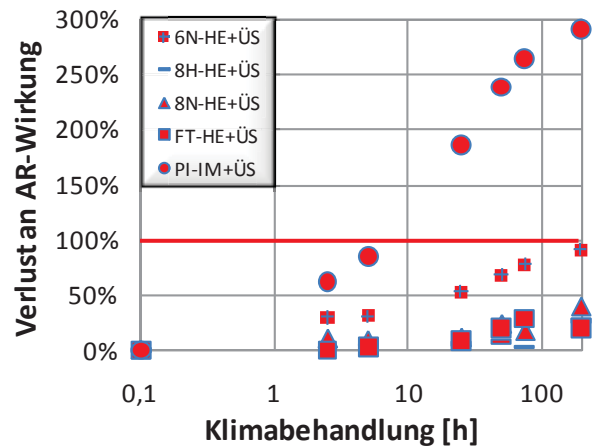


Abbildung 31 Beständigkeit der PlasmAR®-Struktur mit und ohne Deckschicht (40nm SiO₂) bei 80°C/ 85%r.F.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit den klassischen Dampf-Heat-Klimaparametern gefahren: 80°C/85%r.F. Hier wird der Einfluss der Feuchte verstärkt, während die Temperatur gegenüber der ersten Reihe um 10K abgesenkt ist. Es wurden ausschließlich überschichtete Proben getestet.

In Abbildung 31 sind die entsprechenden Resultate dargestellt. Für 8H & FT15 sind die Ergebnisse analog der ersten Versuchsreihe. Die geschützten Proben behalten nach 200h ca. 80% ihrer ursprünglichen AR-Wirkung. 8N könnte etwas empfindlicher gegen Feuchte sein, da es innerhalb der letzten 150h nochmals deutlich abfiel und nur 60% seiner ursprünglichen AR-Wirkung behielt. Verständlich ist der vollständige Abbau der AR-Wirkung bei PMMA 6N, was während des Versuches sogar makroskopisch verbogen wurde (siehe Abbildung 33). 6N hat die niedrigste Erweichungstemperatur der untersuchten Materialien. Trotz der diesbezüglich krassen Belastung, konserviert die keramische Deckschicht die Nanostruktur so gut, dass nach 20h noch ca. 50% der ursprünglichen AR-Wirkung verbleiben.

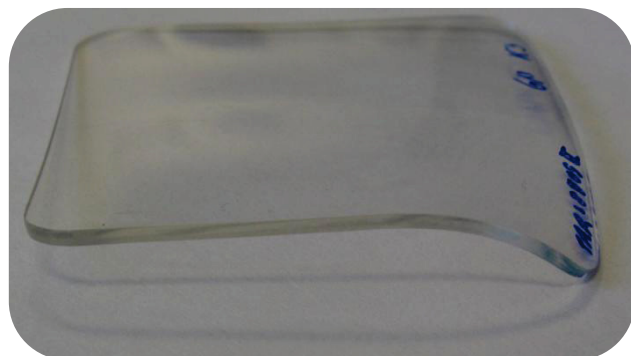


Abbildung 32 PlasmAR®-Testglas aus PMMA 6N nach Klimabelastung (80°C/85%r.F./200h)

Deutlich extremer fällt Pleximid bei dieser Versuchsreihe aus der Norm. Bereits innerhalb von 5h ist die ursprüngliche Entspiegelungswirkung trotz keramischer Deckschicht quasi vollständig verloren. Nach 200h liegt das Transmissionsniveau um das doppelte des ursprünglichen AR-Gewinnes niedriger als das unbehandelte Substrat. Ein Gegenversuch bei selber Temperatur und zu vernachlässigender relativer Feuchte (Abbildung 33) beweist den massiven Einfluss der Luftfeuchte auf die Strukturrückbildung: Während die Nanostrukturen auf HW55 bei trockener Wärme innerhalb von 20h etwa 20-25% an Entspiegelungswirkung verlieren und dann in etwa auf diesem Niveau verbleiben, verbessert sich auf Pleximid die Entspiegelungswirkung sowohl im ungeschützten, als auch im überschichteten Zustand. Was sich hierbei auf morphologischer Ebene abspielt, könnte nötigenfalls rasterelektronenmikroskopisch verfolgt werden.

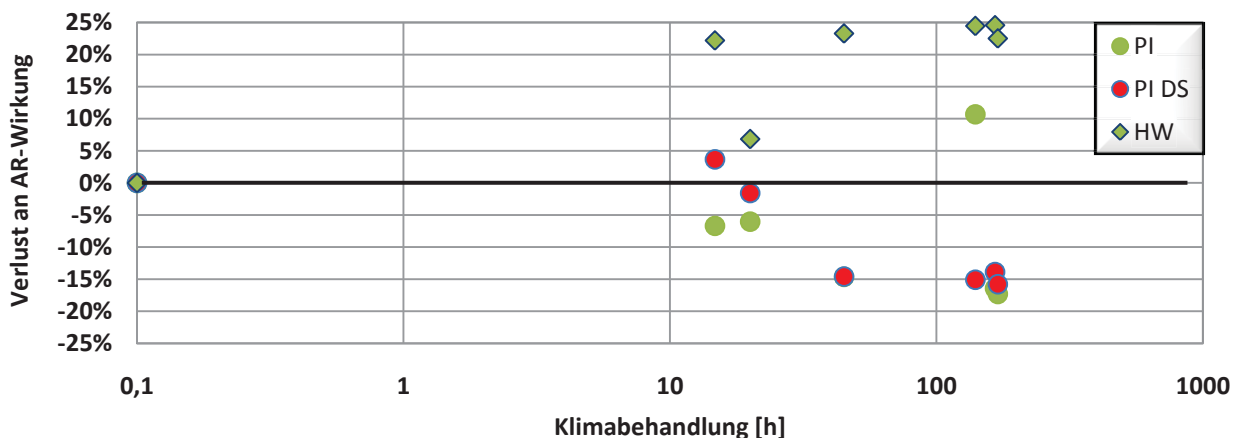


Abbildung 33 Beständigkeit der PlasmAR®-Struktur mit und ohne Deckschicht bei 80°C/0% r.F.

Im Vergleich verschiedener Übersichtungsmaterialien anhand des Verlusts an AR-Wirkung über die Dauer der Klimabehandlung (siehe Abbildung 34) treten Effekte auf, die nicht ohne Weiteres verständlich sind. Während die Deckschichten von 20nm Dicke die erwartete Entwicklung zeigen, fallen unter den Schichten mit 40nm Dicke mehrere Materialien auf. Bei Magnesiumfluorid kommt es zu einem unerwartet starken, frühzeitigen Abfall. Ein Blick auf die Transmissionskurven (Abbildung 35) zeigt, dass die Klimabehandlung offensichtlich zu einer (bleibenden) Veränderung der Schicht führt, die sich in einer Verschiebung ins Langwellige äußert. Dieser Zustand ist schon nach kürzester Einwirkzeit gegeben und ändert sich dann nur noch wenig. Dasselbe Verhalten ist bei 20nm in weniger drastischer Form zu beobachten. Im Vergleich dazu, sinkt bei SiO₂ das Gesamttransmissionsniveau ohne Wellenlängenshift (siehe Abbildung 36).

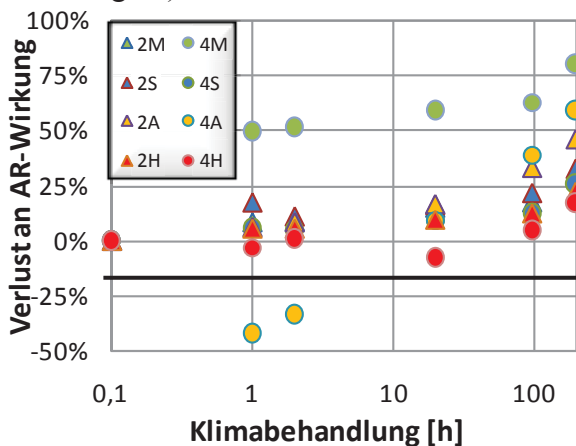


Abbildung 34 Beständigkeit der PlasmAR®-Struktur mit Deckschichten von 20 bzw. 40nm Dicke aus MgF₂ (M), SiO₂ (S), Al₂O₃ (A) & HfO₂ (H) bei 80°C/85%r.F.

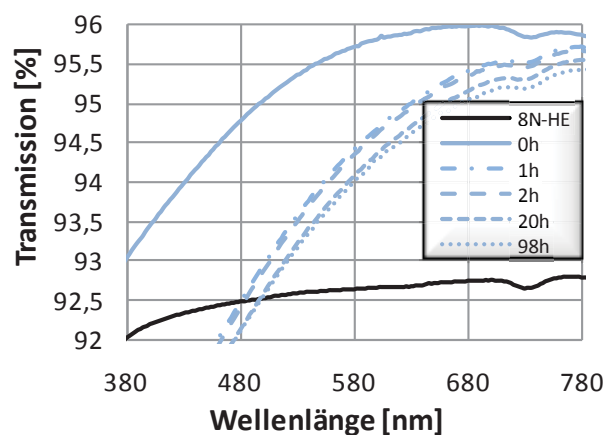


Abbildung 35 Veränderung des Transmissionsverhaltens einer PlasmAR®-Struktur mit 40 nm MgF₂ über die Klimaeinwirkzeit

Die Probe mit Aluminiumoxiddeckschicht weist im Verlust-Diagramm innerhalb der ersten 5h Klimaeinwirkzeit sogar eine 40%ige Verbesserung der AR-Wirkung aus. Die Transmissionskurven (Abbildung 37) zeigen eine massive Veränderung der Schicht im Klima. Die ursprünglichen Verluste im Kurzwelligen verschwinden, dafür setzt eine stetige Verringerung des Gesamttransmissionsniveaus ein. Es bilden sich zwei Transmissionsmaxima aus, die womöglich mit der Bildung von Aluminiumhydroxiden (niedrigere Brechzahl von ~1,57) korrespondieren. Somit ist Aluminiumoxid in Hinblick auf die Klimabeständigkeit (zumindest im unverdichteten Zustand) als Deckschichtmaterial zu verwerfen.

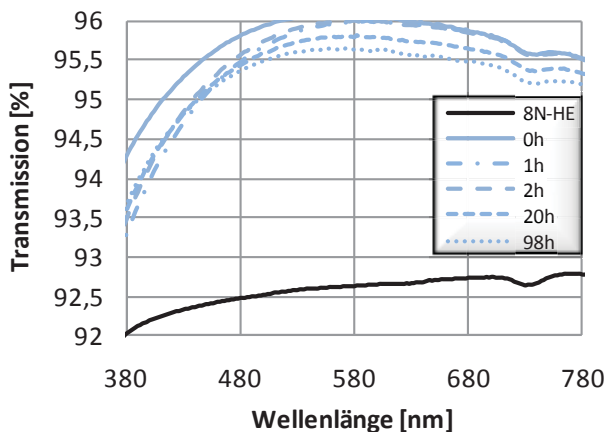


Abbildung 36 Veränderung des Transmissionsverhaltens einer PlasmAR®-Struktur mit 40 nm SiO₂ über die Klimaeinwirkzeit

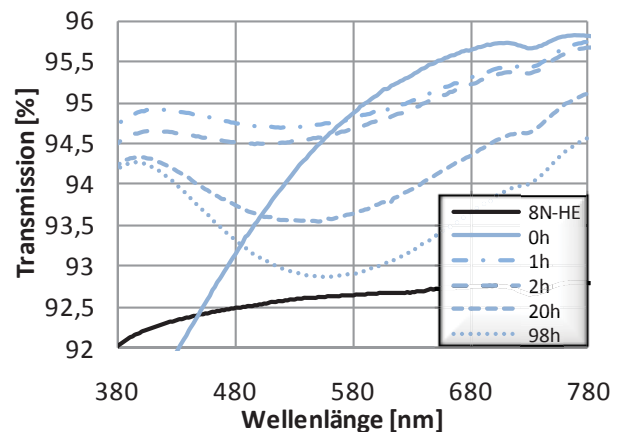


Abbildung 37 Veränderung des Transmissionsverhaltens einer PlasmAR®-Struktur mit 40 nm Al₂O₃ über die Klimaeinwirkzeit

Mechanische Beständigkeit

Eine bekannte Schwachstelle der Mottenaugenstrukturen ist ihre mechanische Fragilität, insbesondere gegenüber Scherbelastungen. Selbst sanftes Wischen über eine strukturierte Fläche führt augenscheinlich zur Zerstörung derselben. Verschiedene Einflussfaktoren bedingen dieses Verhalten. Einesteils bewirkt das große Aspektverhältnis (3...4:1) verbunden mit der extrem schlanken Form (Noppendurchmesser von 40-100nm) eine denkbar geringe Steifigkeit. Gleichzeitig entsteht durch die Plasmabehandlung ein sogenannter „Weak-boundary-Layer“ etwa 100nm unterhalb der Materialoberfläche. Selbiger stellt quasi eine Sollbruchstelle dar. Dies äußert sich darin, dass die Nanostrukturen auf einfache Weise rückstandsfrei „abgewischt“ werden können, als handelte es sich nur um eine Art „Beschlag“. Letzterer Effekt kann grundsätzlich dadurch umgangen werden, dass die Nanostrukturen nicht durch Plasmaätzen erzeugt werden, sondern mittels eines Abformprozesses. Fresnel Optics hat mit dieser Variante bereits Erfahrungen gesammelt. Letztlich ist der „Stabilitätsgewinn“ jedoch fast vernachlässigbar, da sich an der dürftigen Struktursteifigkeit nichts ändert. Untersuchungen des IOF ergaben, dass sich die geätzte Noppenstruktur selbst durch Überschichtung mit den intrinsisch widerstandsfähigen Oxiden von Silizium und Aluminium nicht nennenswert gegen Scherbelastungen schützen lässt. (Bezüglich der optischen Wirkungen vgl. 6.4.1) Die bisher einzige Möglichkeit einer derartigen Stabilisierung fand sich in der Veränderung der Strukturmorphologie. Diese kann in gewissen Grenzen durch den Einsatz von Keimschichten beeinflusst werden. Oxidische Keimschichten verhindern den Ätzabtrag ab einer gewissen nominellen Schichtstärke. Man stellt sich vor, dass sich in Wirklichkeit zuerst Inseln aus dem Schichtmaterial auf der Substratoberfläche abscheiden, die mit zunehmender Beschichtungsdauer immer weiter wachsen und sich schließlich zu einer geschlossenen Schicht verbinden. Ein nachheriger Ätzabtrag erfolgt demnach nur von den unbedeckten Flächen. Dies hat gleichzeitig den Effekt, dass viel weniger Material abgetragen werden muss. Die entstehenden Strukturen wirken (abhängig von der Keimschichtstärke) eher schwammartig. Haptisch ist der Unterschied deutlich zu spüren; derart aufgebaute Systeme aus Keimschicht, geätzter Struktur und Deckschicht sind deutlich wischfester. Zahlenmäßige Vergleiche haben die Projektpartner Zeiss und IOF in ihren Vorträgen dargestellt. Die absolute Abriebfestigkeit lag jedoch nur bei einigen Hübchen von 20kPa (Dies entspricht einer sehr vorsichtigen Reinigung.) Einem Taber-Abraser-Test, welcher



Abbildung 38 PlasmAR®

etwa den zehnfachen Druck aufbringt, widerstehen die Oberflächen nach wie vor nicht. Von Fresnel-Optics gezielt hergestellte Proben überstanden 20Hübe mit Mikrofasertuch bei 175kPa recht gut. Dies stellt einen deutlichen Fortschritt dar, da die Abriebfestigkeit damit bereits höher liegt als die eines unbehandelten PMMA-Substrates. Der Zustand der Proben wurde hier durch Transmissionsmessungen im Bereich 650-700nm eingeschätzt. ΔEKZ gibt dabei an, inwieweit die anfängliche Entspiegelungskennzahl nach der Belastung erhalten war. 100% entspricht vollständiger Konservierung, während 0% den kompletten Verlust der AR-Wirkung wiedergibt. Negative Zahlen deuten auf eine effektive Verschlechterung der Transmission gegenüber dem unbehandelten Substrat hin. (Die Proben mit 8Ångström Keimschichtdicke ließen sich am IOF offenbar nicht adäquat messen. Die vorherigen Messungen bei FO zeigten durchaus positive AR-Wirkung in diesem Wellenlängenbereich.)

Tabelle 12 Beständigkeit von PlasmAR® KS/DS unterschiedlicher Keimschichtdicken (0...8Ångström) mit MgF_2 bzw. SiO_2 -Deckschichten von 40nm nach 20Hüben bei 5N mit einem Mikrofasertuch

Sample	0Mb	2Mb	4Mb	6Mb	8Mb	0Sb	2Sb	4Sb	6Sb	8Sa
d [Å]	0	2	4	6	8	0	2	4	6	8
EKZ 0	82%	83%	87%	71%	-71%	85%	80%	70%	27%	-85%
EKZ 1	-26%	52%	55%	68%	-65%	34%	65%	63%	19%	-87%
ΔEKZ	-32%	62%	63%	96%	91%	40%	82%	90%	69%	97%
TO [%]	95,35	95,55	95,69	95,07	89,7	95,61	95,42	95,07	93,43	89,17
T1 [%]	91,39	94,36	94,48	94,96	89,93	93,68	94,87	94,79	93,11	89,07
$\Delta T1$ [%]	4,14	1,23	1,21	0,11	0,23	1,93	0,54	0,28	0,32	0,1

Der Einsatzbereich der PlasmAR®-Struktur ist jedoch weiterhin bevorzugt in gekapselten oder anderweitig geschützten Oberflächen (z.B. auch Mikro- und Makrostrukturen). Erreicht wird zumindest die Reinigbarkeit der Oberfläche von Fingerabdrücken u.ä. Hierbei spielt die Art des Reinigungstuches eine große Rolle. Größere Stoffe wie Mull o.ä. führen deutlich eher zu Beschädigungen als Mikrofasertücher. SiO_2 erwies sich als geeignetstes Material zur mechanischen Stabilisierung (siehe Abbildung 40). In diesem Zusammenhang ist noch ein dritter

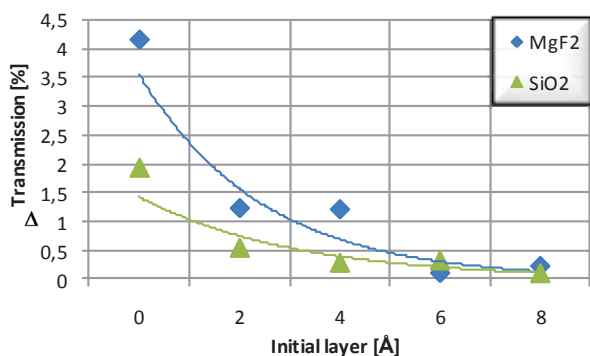


Abbildung 39 Transmissionsverlustes nach Abriebbelastung: abhängig von Deckschicht-material und Dicke (vgl. Tabelle 12)

Aspekt von Interesse: Der Einfluss der extrem großen Oberfläche, welche durch die Nanostrukturen gebildet wird. Einesteils besteht die Gefahr, dass die Strukturzwischenräume durch Flüssigkeiten ausgefüllt werden, die nach einmaliger Benetzung nur extrem schwer wieder entfernt werden können, was die optische Wirksamkeit außer Kraft setzte. Andererseits spielt neben der Benetzbarkeit auch der Abrollwinkel von Wasser und anderen Flüssigkeiten eine Rolle, da dieser ein gutes Maß für die Reinigbarkeit darstellt. Die Projektpartner IOF & JOPS berichteten einen eher hydrophilen Charakter der PlasmAR®-Oberflächen mit Kontaktwinkeln von 30-50°. Abrollwinkel wurden nicht angegeben. Eigene Handversuche zeigten jedoch, dass der Abrollwinkel für nano-strukturierte Flächen sehr viel größer ist, als für unbehandeltes PMMA. Selbst bei Verkippungen >90° verharrt ein Wassertropfen an seiner Stelle. Je nach Überschichtungsmaterial kann der Abrollwinkel wieder deutlich verringert werden. Dabei verhält sich z.B. HfO_2 günstiger als SiO_2 oder MgF_2 . JOPS berichtete über sehr große Kontaktwinkel von

~130° beim Einsatz einer zusätzlichen, wenige Nanometer dünnen, optisch neutralen Fluoralkylsilandeckschicht, wie sie auch für konventionelle Beschichtungen zur E2C (easy-to-clean) –Funktionalisierung verwendet wird. Eine solche Funktionalisierung erscheint daher auch für PlasmAR®-Strukturen als sinnvoll, um ihre Reinigbarkeit zu verbessern. In der Regel ist dafür jedoch eine zusätzliche Beschichtungskammer notwendig, da bereits geringe (Rest)-Mengen von Fluoralkylsilanen die Schichthaftung aller anderen Materialien verhindern.

6.4 Beschichtungen

6.4.1 Beschichtung nanostrukturierter PMMA-Oberflächen

Im Projekt war von vornherein vorgesehen, die erzeugten Nanostrukturen mittels dielektrischer Deckschichten zu schützen. Dieser Schutz sollte zum einen eine thermische Fixierung der sehr großen Oberfläche bewirken, als auch eine mechanische Stabilisierung nach sich ziehen. Der optische Einfluss der Schichtmaterialien war natürlich ebenfalls zu bewerten. Untersuchungen der Partner ergaben, dass die rein geätzte Nanostruktur mechanisch nur ungenügend stabilisiert werden kann, während vorbekeimte Nanostrukturen sich in gewissem Maße mechanisch stabilisieren lassen (siehe 0). Bei Fresnel wurden unabhängig davon Versuche mit verschiedenen Übersichtungsmaterialien durchgeführt, um den Einfluss derselben auf die optische Entspiegelungswirkung und die Klimabeständigkeit zu qualifizieren. Wie aus den Versuchen der Partner bekannt war, liegt der interessante Schichtdickenbereich zwischen 20-50nm. Hierzu wurden nun Versuche mit vier dielektrischen Standardbeschichtungssubstanzen unterschiedlicher Brechzahl und Krisallisationsneigung durchgeführt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13 Brechzahlen der Übersichtungsmaterialien im Vergleich zu PMMA

Material	MgF ₂	SiO ₂	PMMA	Al ₂ O ₃	HfO ₂
Brechzahl (n _D)	1,38	1,46	1,49	1,63	1,90

Die drei oxidischen Substanzen wurden jeweils mit 20nm & 40nm Schichtdicke auf gleich vorgeätzte Proben aus PMMA 8N aufgebracht.

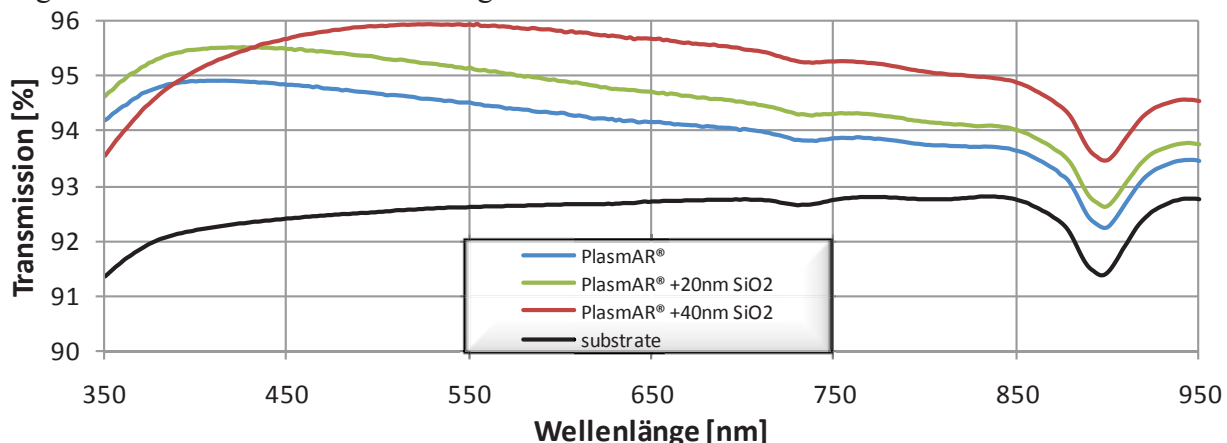


Abbildung 40 PlasmAR® mit Deckschicht aus SiO₂

Siliziumoxid hat etwa dieselbe Brechzahl wie PMMA. Da die Schichten mit geringer Verdichtung aufgetragen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die reale Brechzahl niedriger ausfiel. Die Lage der Transmissionskurven verändert sich mit zunehmender Schichtdicke vergleichbar mit der verlängerter Ätzdauer (vergleiche Abbildung 3 mit Abbildung 40). Jedoch liegt das Transmissionsmaximum bei 40nm Schichtdicke um ca. 0,3-0,4% höher als bei reinem Ätzen. Eine dünne Deckschicht erhöht die Transmission über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichts. Ab einer

gewissen Schichtdicke (im Beispiel zwischen 20-40nm) beginnt die Deckschicht gegenüber der rein geätzten Struktur Verluste im Kurzwelligen zu verursachen.

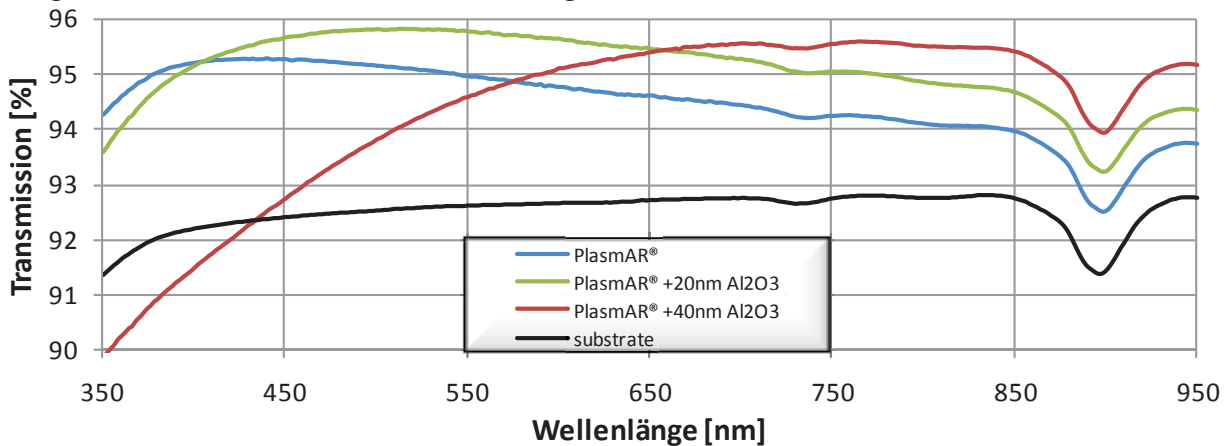


Abbildung 41 PlasmAR® mit Deckschicht aus Al_2O_3

Aluminiumoxid hat an sich eine leicht höhere Brechzahl als PMMA. Da die Schicht im Versuch jedoch kaum verdichtet wurde und mit gewissen Anteilen von Aluminiumhydroxiden zu rechnen ist, dürfte sich eine niedrigere effektive Brechzahl derselben ergeben haben. So ist erklärbar, dass sich die mittlere Transmission bei geringer Deckschichtdicke erhöht (siehe Abbildung 41). Für dickere Schichten ergeben sich Verluste im Kurzwelligen, die stärker ausfallen, als bei einfacher Verlängerung der Ätzdauer. Aufgrund der Neigung zur Wasseraufnahme und dem einhergehenden Wellenlängenshift (vgl. 0), ist Aluminiumoxid als Deckschichtmaterial eher ungeeignet.

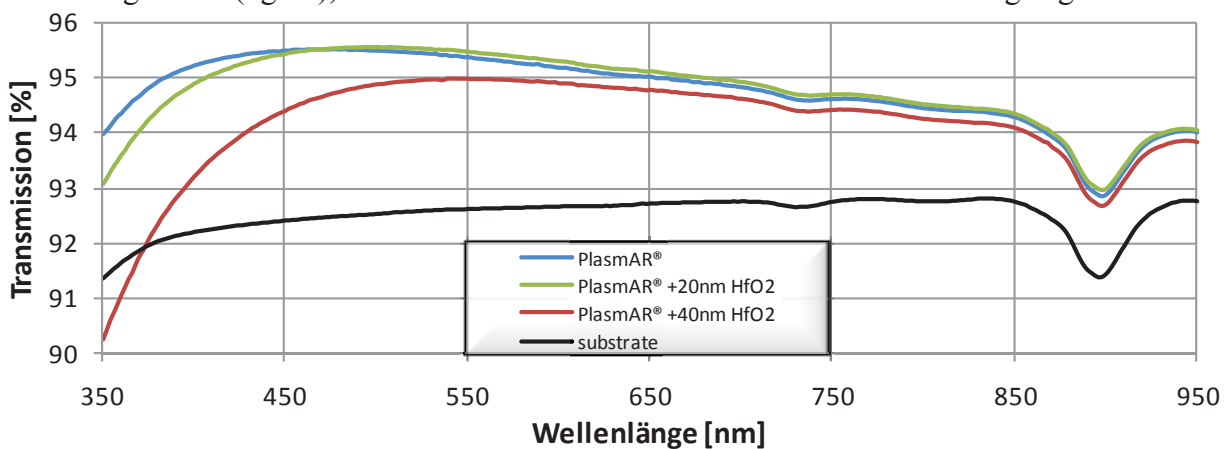


Abbildung 42 PlasmAR® mit Deckschicht aus HfO_2

Die Brechzahl von Hafniumoxid ist deutlich größer als die des Substrates. Selbst dünne Deckschichten aus diesem Material führen schon zu Verlusten in der mittleren Transmission (siehe Abbildung 42). Aus diesen Trends lässt sich ableiten, dass eine geringe Brechzahl der Schichtsubstanz, wie sie z.B. MgF_2 auszeichnet, positiv auf die Transmission wirken wird. Dies findet sich in Abbildung 43 bestätigt. Hierbei wurde das Substrat noch stärker unterätzt, als bei den vorhergehenden drei Beispielen, um das Potential an optischer Wirkung inklusive der Grenzen aufzuzeigen. Die mittlere Transmission im VIS wird mit zunehmender Übersichtungsstärke stetig verbessert. Wie beim Siliziumdioxid hat die Magnesiumfluoriddeckschicht bis zu einer bestimmten Dicke über das gesamte visuelle Spektrum einen erhöhenden Einfluss auf die Transmission. Hier beginnt erst ab 40nm Schichtdicke das Niveau im Kurzwelligen abzusinken und erreicht bei 50nm in etwa wieder den Ausgangswert der rein geätzten Struktur. Die maximal erreichte Transmission liegt niedriger als im Beispiel mit Siliziumdioxid (Abbildung 41). Dies erklärt sich aus der starken Unterätzung, bzw. den sehr geringen Strukturhöhen.

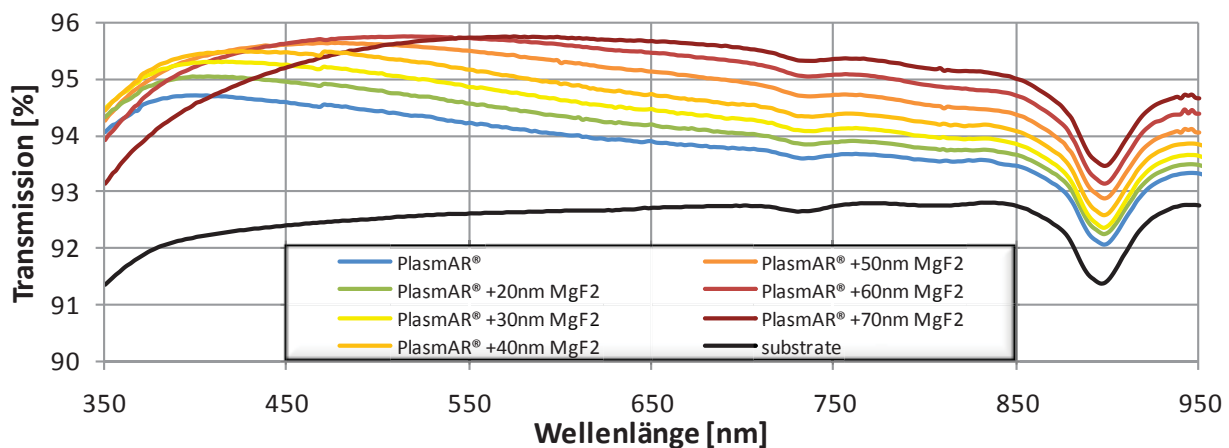


Abbildung 43 PlasmAR® (stark unterätzt) mit Deckschicht aus MgF₂

Durch Überschichtung lässt sich deren Aspektverhältnis nicht beliebig vergrößern. Optimierte Prozessparameter erbringen durchaus Maximaltransmissionen über 96% für einseitig entspiegelte Grenzflächen. Die einzelnen optischen Kennwerte der Materialien sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14 Kennwerte zur optischen Performance von PlasmAR® mit verschiedenen Deckschichten

Material	Magnesiumfluorid							Hafniumoxid		
$t_{\text{ätz}}$ [s]	450	450	450	450	450	450	450	525	525	525
d_{DS} [nm]	0	20	30	40	50	60	70	0	20	40
EKZ _{MW} [%]	45,5%	53,1%	60,9%	66,5%	74,6%	79,7%	79,0%	72,9%	71,6%	52,5%
T_{max} [%]	94,73	95,04	95,32	95,48	95,64	95,74	95,76	95,57	95,55	94,94
λ_{max} [nm]	388	398	398	408	460	492	574	466	494	554
Plateau [nm]	64	70	80	91	108	128	142	109	101	114
$\sigma_{\lambda, \text{max}}$ [nm]				3				19	16	21
T_{350} [%]	94,08	94,32	94,49	94,51	94,27	93,93	93,14	93,84	92,76	89,54
T_{800} [%]	93,58	93,77	94,00	94,20	94,55	94,89	95,19	94,54	94,56	94,31

Material	Siliziumdioxid				
$t_{\text{ätz}}$ [s]	420	420	525	525	525
d_{DS} [nm]	0	20	0	20	40
EKZ _{MW} [%]	68,4%	75,2%	52,3%	67,5%	82,5%
T_{max} [%]	95,35	95,61	94,92	95,51	95,91
λ_{max} [nm]	525	501	395	418	521
Plateau [nm]	113	117	82	91	115
$\sigma_{\lambda, \text{max}}$ [nm]	10	32	4	16	25
T_{350} [%]	92,58	93,06	94,12	94,51	93,42
T_{800} [%]	94,65	94,78	93,77	94,21	95,09

Aluminiumoxid		
525	525	525
0	20	40
63,1%	82,2%	50,4%
95,27	95,92	95,62
418	502	746
97	105	124
12	21	40
94,14	93,47	90,01
94,13	94,98	95,55

Nach Abschluss der offiziellen Projektlaufzeit wurde aus einer Praktikumsarbeit heraus ein Reflexionseinsatz für das Spektrometer in Betrieb genommen. Selbiger erlaubt die Charakterisierung der gerichteten Reflexion unter 14° Einfallswinkel relativ zu einer bekannten Oberfläche. Es wurden Proben des Systems PlasmAR® KS/DS bzw. DS mit unterschiedlicher Keimschichtdicke untersucht. Die minimal gemessene Restreflexion beträgt in etwa 0,06% und

wurde an der Probe mit 0,2nm MgF₂-Keimschicht gefunden. Die überätzt wirkenden Proben, die sich vom Prozess her nur durch eine größere Keimschichtdicke unterscheiden, zeigen größere Reflexionswerte. Demnach sollte es möglich sein, ein beidseitig behandeltes Substrat mit einer Transmission von maximal 99,9% zu erzeugen.

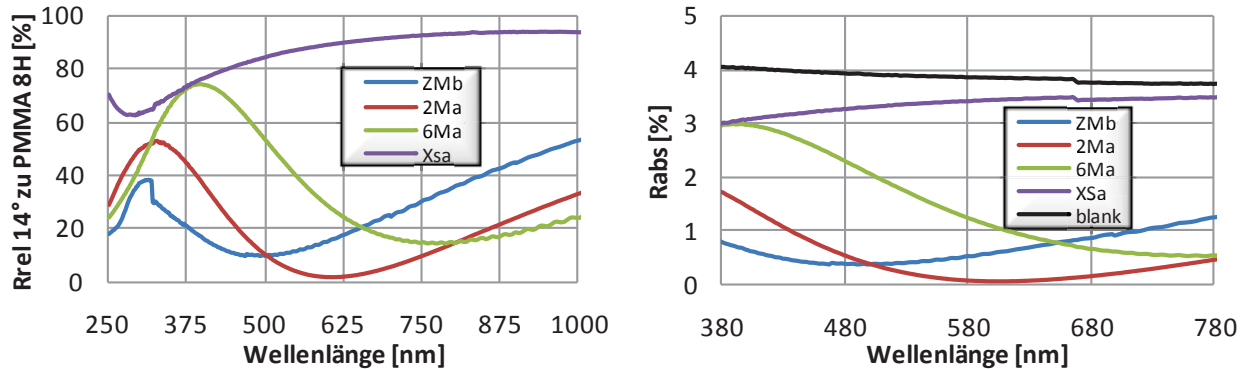


Abbildung 44 Reflexion entspiegelter PMMA 8H Oberflächen relativ zu unbehandelter Oberfläche (links) normiert auf bekannte Absolutwerte des unbehandelten Substrates(rechts)

6.4.2 Beschichtungen für ebene PMMA-Oberflächen

Es wurden zwei eigene Antireflexschichtsysteme einzeln und in Kombination mit einer nanopartikelverstärkten Lackschicht erprobt. Die Lackschicht (HC) wurde im Spincoating-verfahren aufgebracht und mittels UV-Licht vernetzt. Die Schichtdicke des Lackes liegt im Bereich weniger Mikrometer. Bei den AR-Systemen (siehe Tabelle 15) handelt es sich jeweils um 4-Schicht-Systeme (W-Coats) mit spezieller Haftvermittlung. System A wurde aus HfO₂ und SiO₂ aufgebaut, während System B klassisch aus TiO₂ / SiO₂ bestand. Die Gesamtdicke der AR-Systeme lag im Bereich zwischen 250-300nm. In Abbildung 45 sind die Transmissionskurven einseitig beschichteter PMMA-Muster dargestellt. Die Kombinationen aus AR-Schichtsystem und Lackschicht sind an den wellenförmigen Interferenzen erkennbar.

Tabelle 15 Entspiegelungskennwerte für Schichtsysteme

Diese resultieren aus den verhältnismäßig großen Lackdicken und deren geringem Misfit in der Brechzahl gegenüber dem Substrat. Das Niveau der mittleren Transmission ist um etwa 0,5% erniedrigt.

	A	HC+A	B	HC+B
Max(λ)	700	674	508	704
Max(T)	95,66	95,50	96,14	95,64
EKZ (VIS)	52,3%	35,2%	73,5%	57,5%

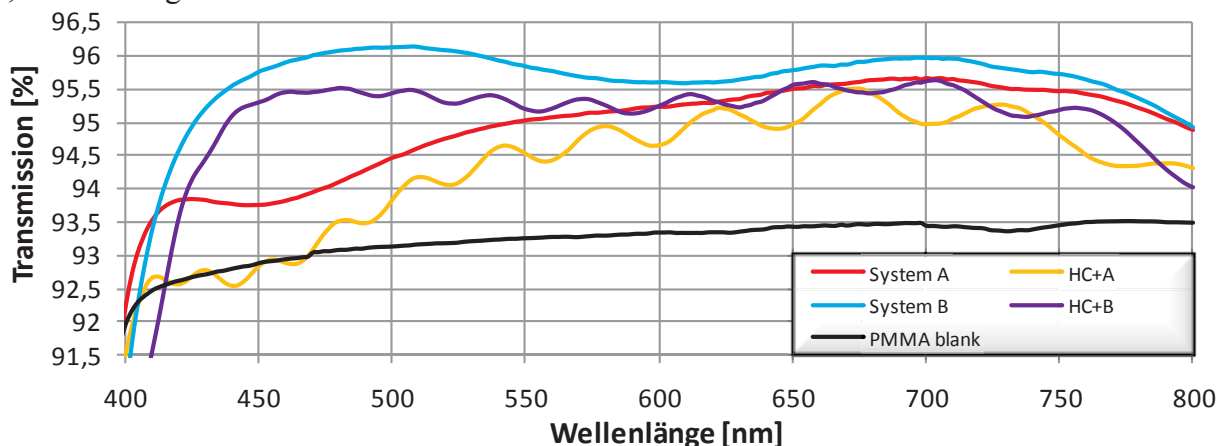


Abbildung 45 Verschiedene Beschichtungssysteme für PMMA-Planseiten

6.5 3D-Elemente für die Optik

6.5.1 geneigte Oberflächen ohne Mikrostrukturierung

Ebene Probeteile wurden in der Anlage in unterschiedlichem Winkel zur Plasmaquelle angeordnet und anschließend Ätzversuche mit variierten Parametern, wie in AP3.1 beschrieben, durchgeführt. Dazu wurde eine Aufnahme entwickelt, die das reproduzierbare winklige Einbringen der Probenteile ermöglicht. Die Aufnahme realisiert Verkippungen von 0° / 30° / 45° und 60° an drei radialen Positionen mit Neigung jeweils zur Mitte bzw. nach außen. Durch den Aufbau aus PMMA wird eine relativ große Flächenbelegung simuliert, bzw. der Einfluss der tatsächlichen Belegung mit mehr oder weniger Testgläsern gering gehalten. Außerdem wird ausgeschlossen, dass die Testgläser rückseitig angeätzt werden, was die Messergebnisse verfälschen würde. Die Neigung wird mit A bzw. I gekennzeichnet, während die Positionen vom Rand her mit laufenden Nummern von 1-3 hochgezählt werden. In Tabelle 16 sind Entspiegelungskennwerte über die verschiedenen Positionen für eine günstige Parameterkombination (reines Ätzen) dargestellt.



Abbildung 46 Winkelsubstrathalter (Ø500mm) aus PMMA

Tabelle 16 Entspiegelungskennwerte nach Lage & Neigung der Testgläser auf dem Winkelsubstrathalter nach 900s Ätzen

N/Pos	0	30	30	30	30	30	45	45	45	45	45	60	60	60	60	60	MW
	E1	A1	A2	A3	I1	I2	A1	A2	A3	I1	I2	A1	A2	A3	I1	I2	
EKZ	75%	70%	74%	72%	81%	79%	59%	58%	70%	79%	78%	43%	46%	49%	71%	65%	67%
Max (λ)	598	533	558	618	562	589	452	535	546	533	544	422	421	436	491	470	519
Max (T)	95,5	95,4	95,55	95,57	95,8	95,7	95,0	94,9	95,4	95,7	95,7	94,4	94,5	94,6	95,4	95,2	95,3
Plateau (nm)	174	110	118	162	134	162	102	122	118	118	122	98	94	102	116	112	123
T(350)	92,6	92,5	92,3	91,2	93,0	92,2	93,7	92,3	91,9	93,4	92,7	93,6	93,8	93,7	93,4	93,6	93,0
T(800)	95,2	94,6	94,9	95,2	95,2	95,3	94,0	94,2	94,7	94,9	95,0	93,5	93,6	93,7	94,5	94,2	94,4

Wie auch von den Partnern berichtet, existieren Verkippungen, die das Ätzergebnis gegenüber der unverkippten Lage verbessern. Dies ist für Verkippwinkel bis 45° und Neigung nach innen zu beobachten. Bei Verkippung nach außen verschlechtert sich das Ätzergebnis in jedem Fall. Dies ist für äußere Positionen stärker ausgeprägt als für die Inneren und für größere Verkippwinkel stärker als für kleine. Am schlechtesten funktioniert die Entspiegelung demnach auf Position 1 mit 60° Verkippung nach außen. Anhand der Wellenlänge der maximalen Transmission zeigt sich, dass die Testgläser an diesen Positionen deutlich unterätzt sind – die Strukturtiefe senkrecht zur Probenoberfläche ist nicht mehr ausreichend groß. Die Intensitätsverteilung der Plasmakeule bzw. die Richtcharakteristik des Plasmas dürften für diesen Effekt verantwortlich zeichnen. REM-Aufnahmen (Abbildung 47) offenbaren, dass der relative Einfallswinkel des Plasmas sich zwischen den nach innen und den nach außen geneigten Proben deutlich unterscheidet. Die nach außen geneigten Proben sind effektiv mit deutlich größerem Einfallswinkel strukturiert. Entsprechend weist das Plasma offensichtlich eine Richtcharakteristik auf, die den Normalen einer Keulenoberfläche entspricht (vgl. Skizze, Krümmung sinkt mit zunehmendem Abstand von der Plasmaquelle).

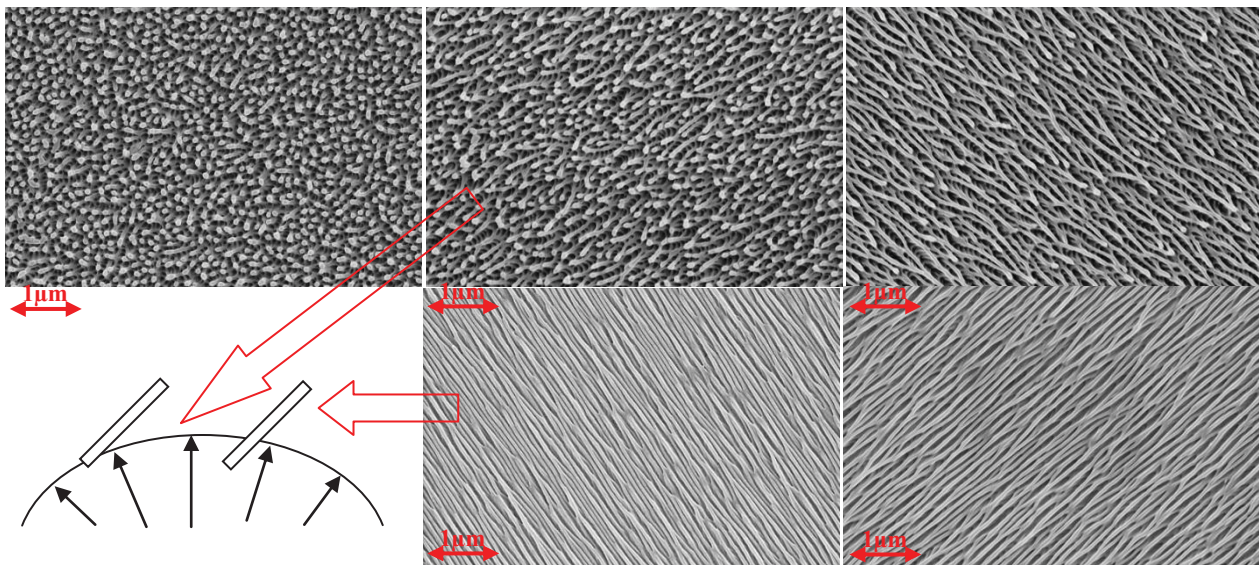


Abbildung 47 REM-Aufnahmen von PlasmAR®-Strukturen, die unter definiertem Einfallswinkel im zentrumsnah geätzt wurden (0°/45°/60° nach innen geneigt v.l.n.r. oben, nach außen geneigte Testgläser unten)

6.5.2 Oberflächen mit Mikrostrukturierung

In Abbildung 48 sind zwei Beispiele für nanostrukturierte optische Elemente dargestellt.

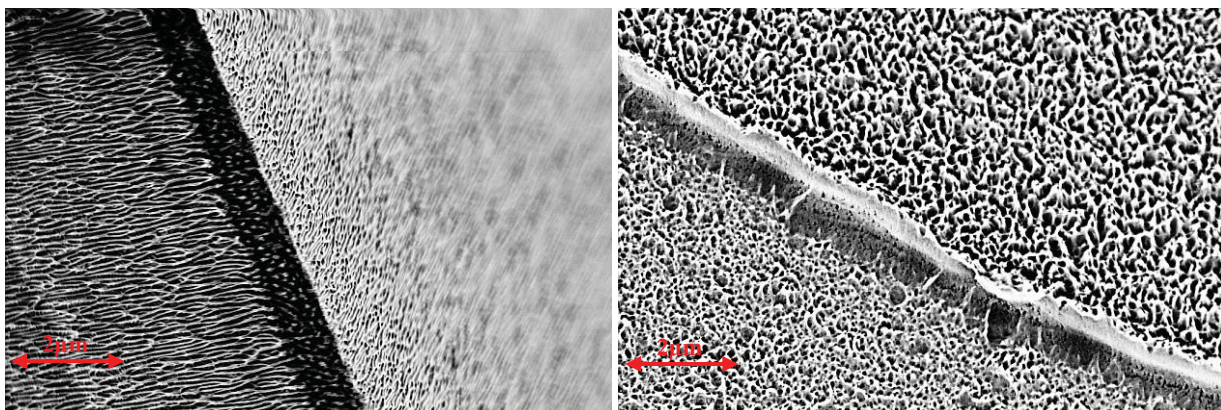


Abbildung 48 PlasmAR® auf Fresnelmikrostruktur (links), PlasmAR® auf Mikrolinse (rechts)

Eine Optimierung der Entspiegelung von mikrostrukturierten Linsen wurde anhand des Einfachkondensors SC238 unternommen. Dazu wurden Abformungen dieser Linse in PMMA 8H und 6N hergestellt, die sowohl für eigene Versuche als auch für Ätzversuche der Partner dienen.

Tabelle 17 stellt kennzeichnende Prozessparameter, erreichte Entspiegelungskennwerte auf mitbehandelten Planscheiben und die optischen Effizienzen der Linsen gegenüber. Es handelt sich um eine Auswahl der besten Prozessvarianten. Bei der sogenannten optischen Effizienz (OE) handelt es sich um den transmittierten Anteil des Lichtes an drei festen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums (460/533/620nm), der im Linsenfokus auf einer bestimmten Fläche auftrifft. Dieser Kennwert erlaubt folglich sowohl eine Bewertung der Güte der Entspiegelung als auch der Beibehaltung der ursprünglichen optischen Wirkung. Er wurde zu Vergleichszwecken auch jeweils für Entspiegelung der Planflächen dieser Linsen gemessen. Das Ausgangsniveau für unbehandelte Linsen lag für 6N bei $79,6 \pm 0,4\%$ bzw. für 8H bei $80,1 \pm 0,4\%$. Diese Werte gelten für 19,5°C. Für andere Umgebungstemperaturen ergeben sich deutliche Unterschiede.

Tabelle 17 Gegenüberstellung der Entspiegelungskennwerte für Planscheiben & Fresnellinsen vom Typ SC238 geprägt in PMMA 8H bzw. 6N

Material	8H					6N			
KS [nm]	---	---	---	0,6	0,8	---	---	0,6	0,6
t _{ätz} [s]	500	470	520	220	300	470	520	220	300
DS [nm]	---	40M	20S	30M	40M	40M	20S	30M	30M
ΔOE_s [%]	2,90	2,40	2,82	2,45	2,67	2,78	2,68	2,82	2,98
ΔOE_p [%]	2,15	2,59	2,65	2,62	1,57	3,09	2,70	2,70	2,68
$\Delta T(3WL)$ [%]	2,93	3,17	2,86	3,20	1,81	3,01	2,90	3,02	2,56
T ₄₆₀ [%]	95,03	95,32	94,84	95,17	93,17	95,35	95,06	95,22	94,3
T ₅₃₃ [%]	95,51	95,72	95,41	95,84	94,37	95,73	95,61	95,8	95,29
T ₆₂₀ [%]	95,65	95,86	95,72	96,00	95,29	95,81	95,89	95,91	95,94
EK _{vis} [%]	79,0%	85,4%	79,9%	86,0%	61,0%	81,8%	82,0%	82,0%	78,0%
max T [%]	95,65	95,88	95,84	96,01	95,91	95,82	95,95	95,94	96,23
max WL [nm]	600	614	700	594	786	596	660	596	762
Plateau [nm]	170	162	162	146	116	170	154	142	170

Für alle drei grundsätzlichen Prozessvarianten wurden auf der Strukturseite Zuwächse zwischen 2,8-3% erreicht, so dass keine der Varianten hierüber bevorzugt werden kann. In Abbildung 49 sind noch die Spektralkurven der Planscheiben dargestellt.

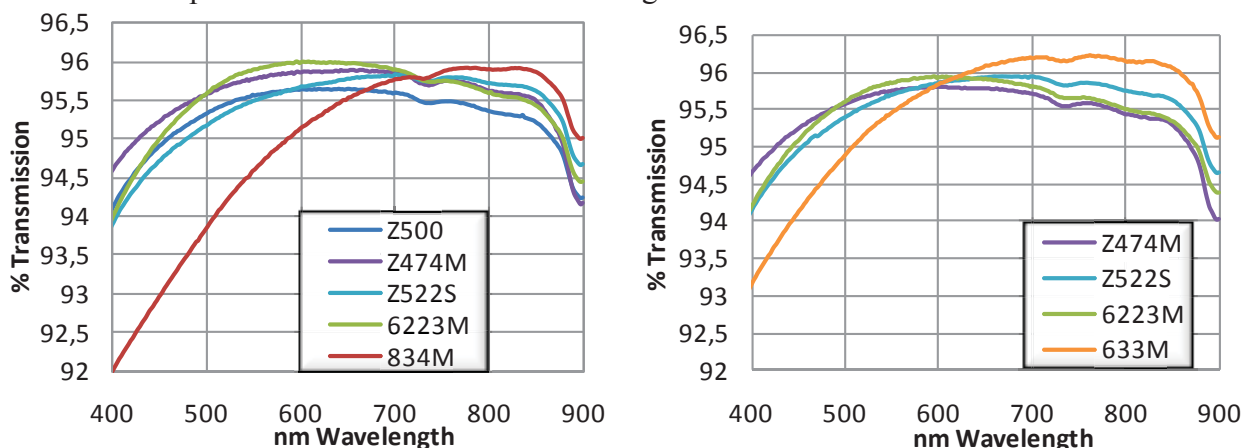


Abbildung 49 Transmissionsspektren der PlasmAR®-Varianten auf PMMA 8H (links) und 6N (rechts)

In Abbildung 50 ist noch ein breiterer Vergleich der Entspiegelungswirkungen angestellt worden, der auch die klassischen Beschichtungstechnologien mit einschließt, nämlich ein 4schichtiger W-Coat und die MgF₂-Einschichtentspiegelung. Es zeigt sich, dass die PlasmAR®-Struktur gegenüber der Einfachentspiegelung den anderthalbfachen und gegenüber dem Interferenzschichtsystem den 2-3fachen Effizienzhub bewirkt.

Ein Blick auf Abbildung 51 zeigt das etwas andere Ätzverhalten des Materials 6N. Grundsätzlich wurden hier höhere Effizienzzuwächse erreicht, während die Entspiegelungskennzahlen auf den Planscheiben niedriger ausfielen als für 8H. Dies bestätigt wiederum, dass man direkt auf den optischen Elementen messen muss, um zuverlässige Aussagen über die erreichten Entspiegelungswerte zu erhalten.

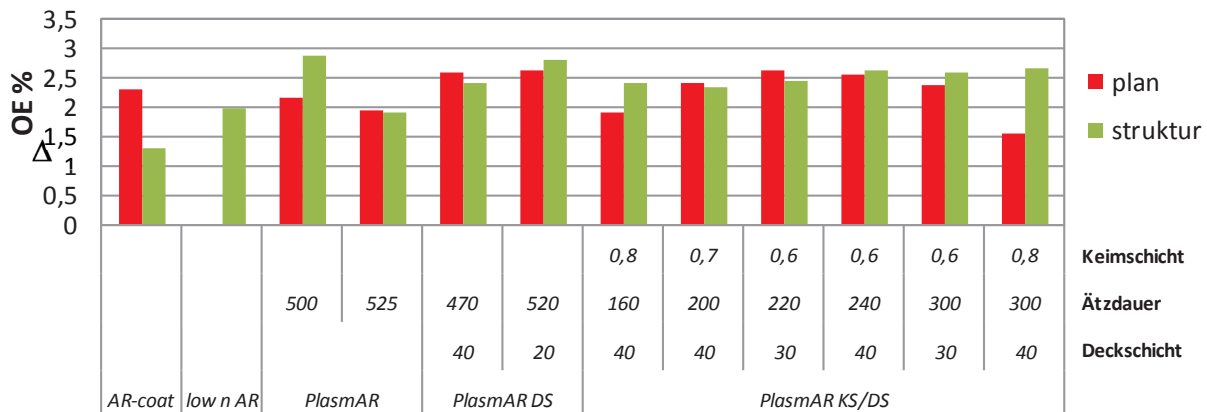


Abbildung 50 Gegenüberstellung der Zuwächse an optischer Effizienz nach Entspiegelungsart auf PMMA 8H

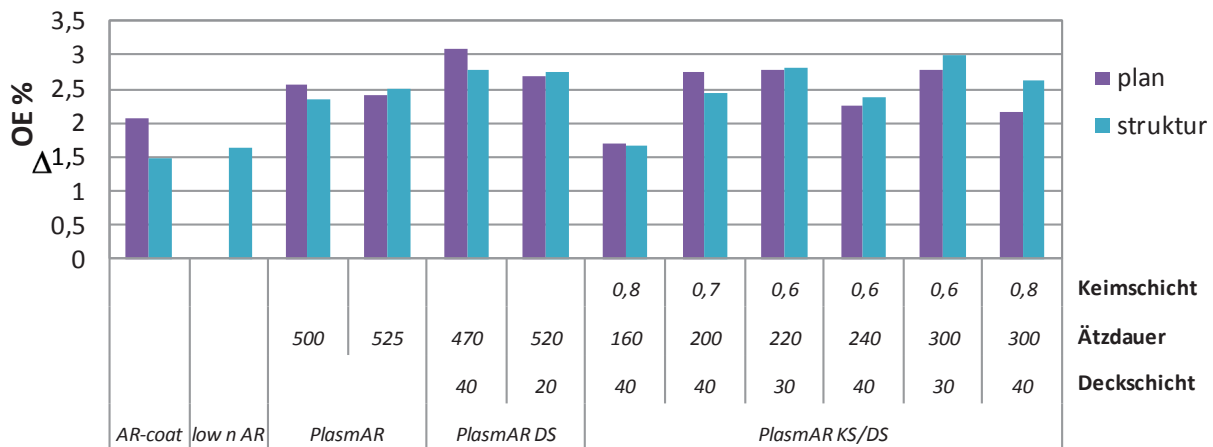


Abbildung 51 Gegenüberstellung der Zuwächse an optischer Effizienz nach Entspiegelungsart auf PMMA 6N

Es wurden auch Einzelversuche durchgeführt, Diffusoren (sogenannte SRDM – surface relief diffusive micro-structures) auf PMMA zu entspiegeln, deren Mikrostruktur ebenfalls einen gewissen mechanischen Schutz für überlagerte PlasmAR®-Strukturen darstellt. Dabei konnten auf einem Design mit symmetrischem Halbwinkel von 5° ca. 3,4% Transmissionssteigerung erzielt werden und auf einem Design mit symmetrischem Halbwinkel von 8° sogar 4,4%.

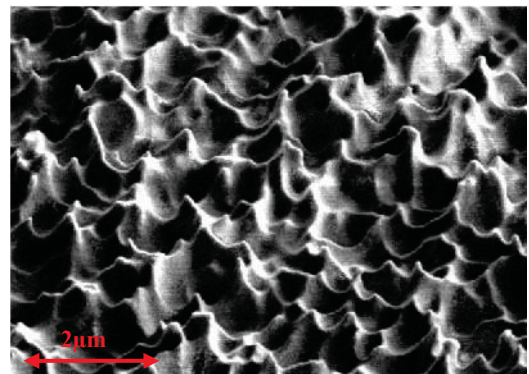


Abbildung 52 REM-Aufnahme einer SRDM-Struktur (ohne PlasmAR®)

6.6 Demonstratoren

Von Fresnel Optics wurden demonstrative Bauteile aus verschiedenen Bereichen entspiegelt.

6.6.1 Abdeckscheiben

Abdeckscheiben für Automobilkombiinstrumente wurden von Johnson Controls in verschiedenen Größen & Formen bereitgestellt (siehe Abbildung 53). Fresnel Optics brachte sowohl PlasmAR®-Strukturen als auch Kratzschutz-AR-Schichtsysteme auf diese Scheiben auf (vgl. 6.4.2), die dann vom Projektpartner verschiedenen mechanischen & klimatischen Belastungen ausgesetzt wurden.

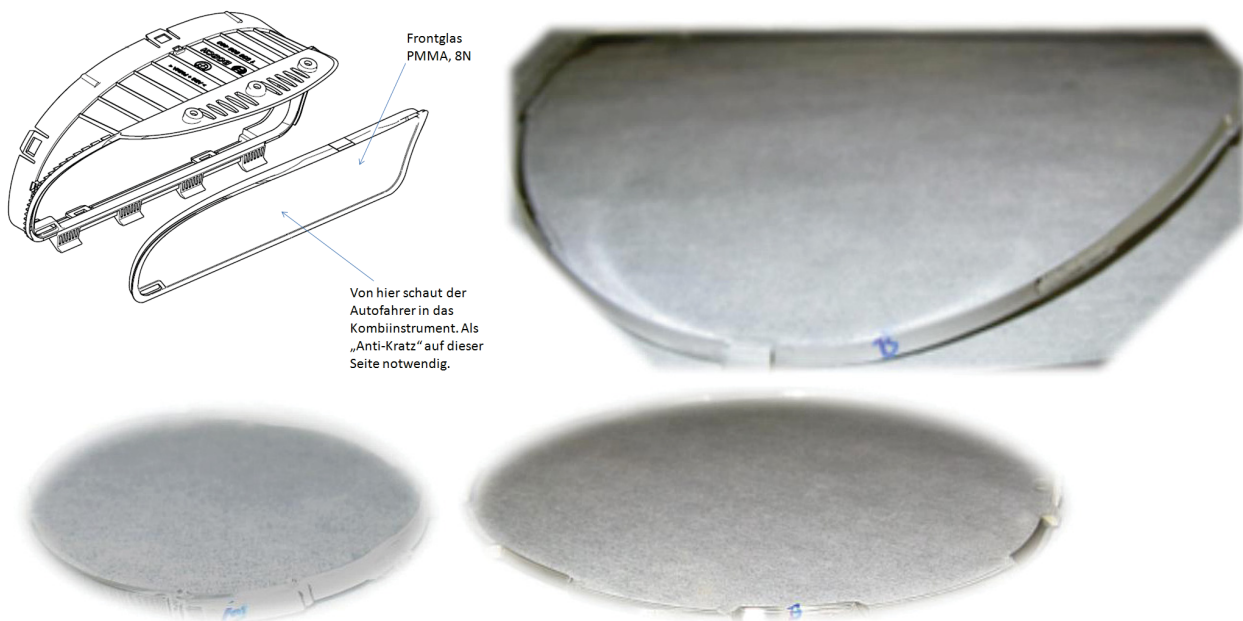


Abbildung 53 Abdeckscheiben in verschiedenen Größen von Johnson Controls

6.6.2 Fresnellinsen

Es wurden zwei Typen von Fresnellinsen untersucht (siehe Abbildung 54).

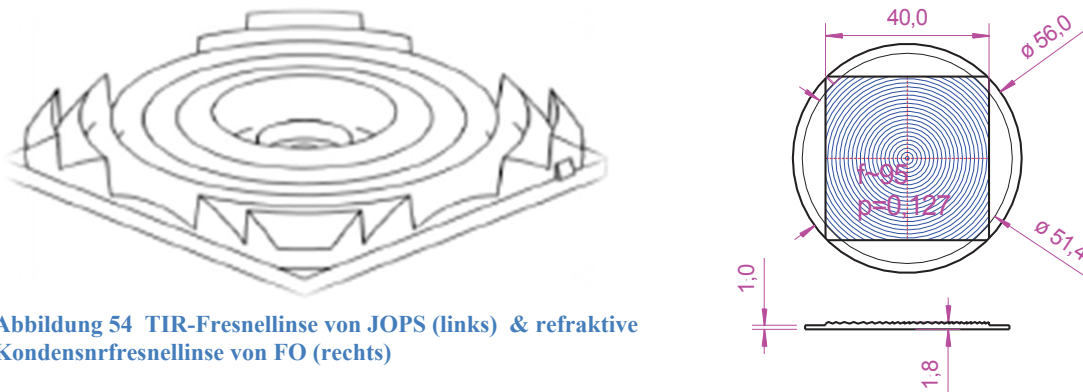


Abbildung 54 TIR-Fresnellinse von JOPS (links) & refraktive Kondensfresnellinse von FO (rechts)

Zum einen „gewöhnliche“, refraktiv wirkende Fresnellinsen mit relativ niedrigen Wirkflankenwinkeln bis maximal 45° (SC1991 & SC238), zum anderen ein Linsendesign von JOPS, welches auf totaler interner Reflektion (TIR) beruht und entsprechend nur Wirkflankenwinkel $>45^\circ$ aufweist. Die Entspiegelungsergebnisse für beide Typen waren deutlich unterschiedlich. TIR-Linsen ließen sich im Rahmen der begrenzten Versuche mit geringer Rückkopplung nur suboptimal entspiegeln. Problem ist, dass die Wirkflanken nach außen geneigt sind, so dass sie vom Plasma unter extrem niedrigem Winkel getroffen werden und entsprechend keine ausreichend große effektive Strukturtiefe erzielt wird (vgl. auch 6.5.1). Die Ergebnisse für die refraktiven Fresnellinsen waren durchaus befriedigend (vgl. 6.5.2). Im Vergleich zu stetigen ungeschützten Oberflächen, sind Fresnelstrukturen in Bezug auf die mechanische Beständigkeit wenig kritisch.

6.6.3 Asphären

Asphären wurden sowohl von JOPS als auch (bereits zu Projektbeginn) von Fuji bereit gestellt. Entspiegelungsversuche ergaben, dass sich für große Krümmungen ein Farbsaum nicht völlig vermeiden lässt. Außerdem ist die Entspiegelung innenliegender Flächen aufgrund der Richtcharakteristik des Plasmas bzw. ggf. aufgrund von Abschattungseffekten der Keim- und Deckschichten durchaus kritisch. In Abbildung 55 sind einige Beispiele von Asphären aufgeführt, die im Projekt entspiegelt wurden.

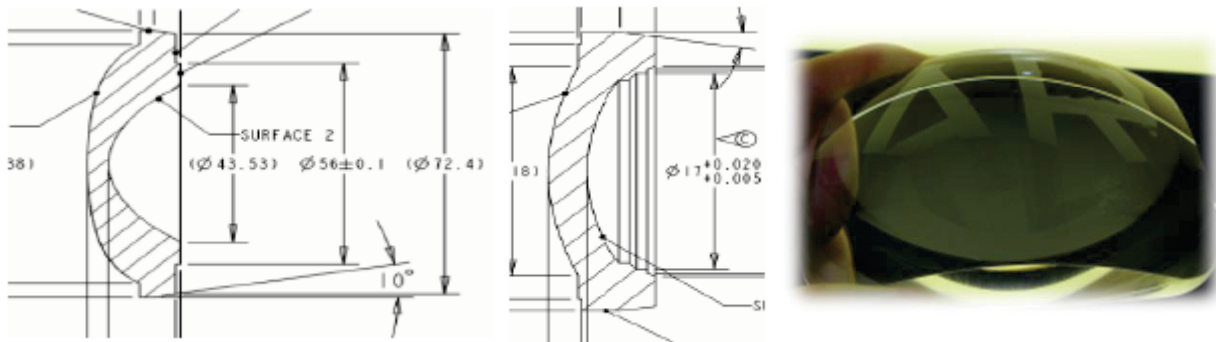


Abbildung 55 Asphären von JOPS (links & mitte) & von Fuji Magnetics (rechts)

7 Relevante FE-Ergebnisse von dritter Seite

- [23] Katharina Lilienthal et al.: “Fused silica ‘glass grass’: fabrication and Utilization“ in Journal of Micromechanics & Microengineering Vol. 20 (2010) 025017

Lilienthal et al. erzeugten im Bearbeitungszeitraum PlasmAR[®]-ähnliche Strukturen in Silizium und stellten vergleichbare Überlegungen zur Frage der Keimbildung an, wie Sie im FOKUS-Projekt entstanden/erörtert wurden. Offensichtlich funktioniert das Prinzip der Selbstorganisation auch bei bestimmten, völlig anderen Plasmen & Werkstoffen.

Das Fraunhofer IOF führte regelmäßig Literatur- und Patentrecherchen durch. Dabei wurde im Oktober 2008 eine prinzipiell ähnliche Struktur gefunden, von deren Einsatz die Firma Canon auf ihrer Homepage berichtet. (vgl. IOF Abschlussbericht)

8 Eigene Veröffentlichungen

- [24] S. Gäbler: “Control mechanisms for self organized nanostructures on polymer surfaces in the field of optics”, 24th International Conference on Surface Modification Technologies Dresden, 09.09.2010,

Geplant ist ein abschließender Vortrag auf der SMT24 in Dresden, wo speziell der Einfluss der Keim- und Deckschichten auf die Entspiegelung der PlasmAR[®]-Strukturen dargelegt werden wird.